

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003800

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-066071
Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/003800

11.04.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 9 日
Date of Application:

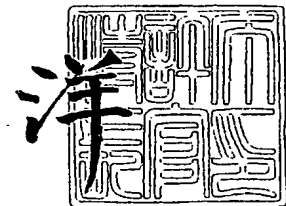
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 6 0 7 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 6 6 0 7 1]

出 願 人 三 菱 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 2 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 8 7 1 4

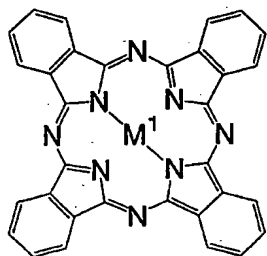
【書類名】 特許願
【整理番号】 J11310
【提出日】 平成16年 3月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 5/06 371
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社
 内
 【氏名】 和田 光央
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社
 内
 【氏名】 井田 和孝
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県小田原市成田1060番地 三菱化学株式会社内
 【氏名】 藤井 章照
【特許出願人】
 【識別番号】 000005968
 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100092978
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 真田 有
 【電話番号】 0422-21-4222
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007696
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9802014

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

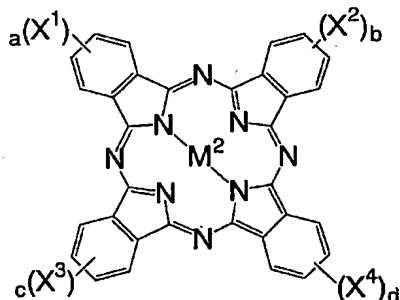
下記一般式 (1) で示されるフタロシアニン化合物、及び、下記一般式 (2) で示されるフタロシアニン化合物の双方を含有することを特徴とする、フタロシアニン組成物。

【化 1】



... 一般式 (1)

【化 2】



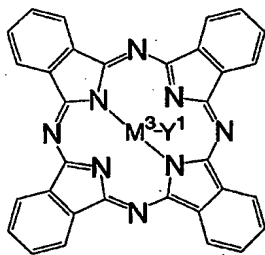
... 一般式 (2)

〔上記一般式 (1), (2) において、 M^1 はフタロシアニンと結合しうる任意の原子または原子団を表し、 M^2 はフタロシアニンと結合しうる周期表の第 2 周期以降の原子または第 2 周期以降の原子を有する原子団を表す。ただし、 M^1 と M^2 とは異なる種類のものである。また、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。さらに、 a, b, c 及び d は、それぞれ 0 以上 4 以下の整数を表し、且つ、 $a + b + c + d \geq 1$ を満たす。〕

【請求項 2】

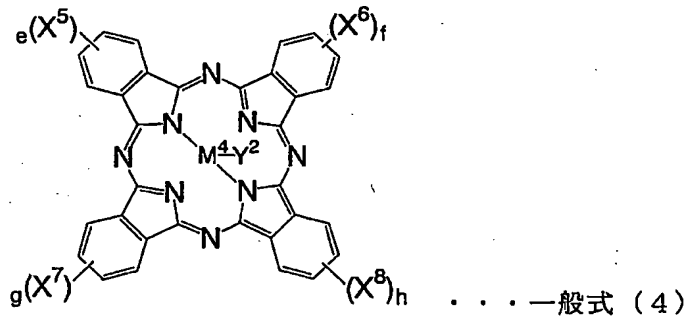
下記一般式 (3) で示されるフタロシアニン化合物、及び、下記一般式 (4) で示されるフタロシアニン化合物の双方を含有することを特徴とする、フタロシアニン組成物。

【化 3】



... 一般式 (3)

【化 4】



【上記一般式 (3), (4) において、 M^3 及び M^4 は長周期型周期表第 13 族の原子を表す。ただし、 M^3 と M^4 とは同種の原子を表す。また、 $X^5 \sim X^8$ はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。さらに、 Y^1 は M^3 と結合しうる 1 価の結合基を表し、 Y^2 は M^4 と結合しうる 1 価の結合基を表す。ただし、 Y^1 及び Y^2 のうち少なくともいずれかはハロゲン原子を表す。また、 e, f, g 及び h は、それぞれ 0 以上 4 以下の整数を表し、且つ、 $e + f + g + h \geq 1$ を満たす。】

【請求項 3】

該フタロシアニン組成物が共結晶性を有することを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載のフタロシアニン組成物。

【請求項 4】

機械的無定形化工程を経て製造されることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のフタロシアニン組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフタロシアニン組成物からなることを特徴とする、光導電性材料。

【請求項 6】

導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層中に請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のフタロシアニン組成物を含有することを特徴とする、電子写真感光体。

【請求項 7】

請求項 6 記載の電子写真感光体と、

該電子写真感光体を帯電させる帯電部、帯電した該電子写真感光体を露光させ静電潜像を形成する露光部、及び、該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像部のうち、少なくとも一つとを備えた

ことを特徴とする、電子写真感光体カートリッジ。

【請求項 8】

請求項 6 記載の電子写真感光体と、

該電子写真感光体を帯電させる帯電部と、

帯電した該電子写真感光体を露光させ静電潜像を形成する露光部と、

該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像部とを備えたことを特徴とする、画像形成装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】フタロシアニン組成物並びにそれを用いた光導電性材料、電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ及び画像形成装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、光導電性材料に用いて好適なフタロシアニン組成物並びにそれを用いた光導電性材料、電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ及び画像形成装置に関するものである。特に、レーザープリンター、複写機、Fax等を使用される、LED光、半導体レーザー光に対して非常に高感度であり、また温度、湿度による環境依存性の少ないフタロシアニン組成物並びにそれを用いた光導電性材料、電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真技術は、即時性、高品質の画像が得られることなどから、近年では複写機分野にとどまらず、各種プリンター、印刷機分野でも広く使われ応用されてきている。

電子写真技術の中核となる電子写真感光体については、その光導電材料として従来からのセレンウム、ヒ素-セレンウム合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛といった無機系の光導電体から、最近では、無公害で成膜が容易、製造が容易である等の利点を有する有機系の光導電材料を使用した電子写真感光体の使用が主流となっている。

【0003】

有機系の光導電性材料を使用した電子写真感光体の感度は電荷発生材料の種類によって異なる。例えば、600nm～800nmの長波長に対して感度を有する電荷発生材料としてはフタロシアニン化合物が注目を浴び、精力的に研究が行われている。特に、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシバナジルフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、オキシチタニルフタロシアニン等の金属含有フタロシアニン、あるいは、無金属フタロシアニン等についての研究が精力的に行われている。

【0004】

例えば、非特許文献1では、フタロシアニン化合物について、単分子構造が同一であっても、単分子の集合体である結晶の配列規則性（結晶型）の違いにより、電荷発生効率が異なることが報告されている。

【0005】

また、例えば特許文献1～4には、単一構造を有効成分とする結晶性のフタロシアニン化合物についての研究が行われている。そのほか、無置換フタロシアニンと置換フタロシアニンとを有効成分とする組成物についての研究（例えば、特許文献5、6参照）や、中心金属の異なる無置換フタロシアニン同士の組成物についての研究（例えば、特許文献7～10参照）が行われている。

【0006】

【特許文献1】特開昭62-67094号公報

【特許文献2】特開平5-98181号公報

【特許文献3】特開平5-263007号公報

【特許文献4】特開平10-67946号公報

【特許文献5】特開平9-120171号公報

【特許文献6】特開平10-48859号公報

【特許文献7】特開2000-336283号公報

【特許文献8】特開平4-372663号公報

【特許文献9】特開平6-175382号公報

【特許文献10】特開平5-45914号公報

【非特許文献1】電子写真学会誌 1990 VOL. 29 NO. 3 第250頁～第258頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年、複写機、プリンター、Faxの高速化、高解像度化、高画質化の要求の高まりと共に、電子写真感光体に対する要求も高まってきている。マシンの高速化、高解像度化高画質化の要求に満足しうる理想的な電子写真感光体には、高感度であることと、光導電性特性が使用環境の変化に依存せず一定であること、即ち、環境依存性が低いことが求められる。

【0008】

しかしながら、高感度な電荷発生材料として知られているD(Y)型オキシチタニルフタロシアニン結晶については、その結晶中の水分子が増感剤としての働きをしているため、低湿条件下では水分子が結晶中から脱離し、電子写真感光体の感度が低下する。つまり、D(Y)型オキシチタニルフタロシアニン結晶は環境依存性が高い。したがって、プリンター、複写機、Fax等を使用した場合、その使用環境の湿度が変化したときに、湿度変化前後で同一強度で感光体を露光していると得られる画像濃度に違いがでる。

【0009】

また、他の高感度な電荷発生材料として知られているV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶については、D(Y)型オキシチタニルフタロシアニンとは異なり、感度の湿度依存性は良好ではある。しかし、V型ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、製造段階で用いる濃硫酸によりフタロシアニン環が開環したり濃硫酸由来の不純物が残留したりして、感度が低くなったり、帯電性が悪くなったりすることがあり、生産安定性が乏しかった。

【0010】

以上のように、特許文献1～10に記載された技術に代表される従来のフタロシアニン化合物やフタロシアニン組成物は、感度が低かったり、環境の変化に対する感度の変動が大きかったりしたため、理想の電荷発生材料という観点からは満足できる状態ではなかった。

【0011】

本発明は上記の課題に鑑みて創案されたもので、高感度で、環境依存性が低い、電荷発生物質として好適なフタロシアニン組成物、並びに、それを用いた光導電性材料、電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ、及び画像形成装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

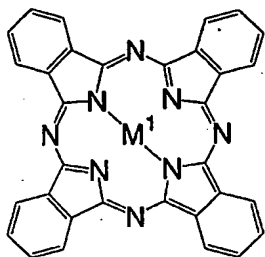
本発明者らは、上記課題を解決し、要求を満たすために鋭意検討を行なった結果、特定の構造を有するフタロシアニン化合物を含有したフタロシアニン組成物が、電荷発生物質として用いた場合に高感度で、環境依存性が低いことを見出し、本発明を完成させた。

【0013】

即ち、本発明の要旨は、下記一般式(1)で示されるフタロシアニン化合物、及び、下記一般式(2)で示されるフタロシアニン化合物の双方を含有することを特徴とする、フタロシアニン組成物に存する(請求項1)。

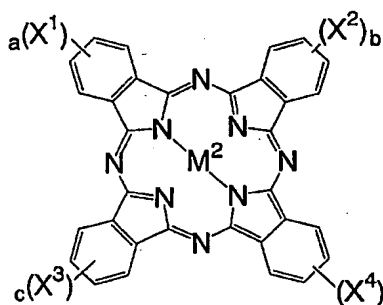
【0014】

【化1】



... 一般式 (1)

【化2】



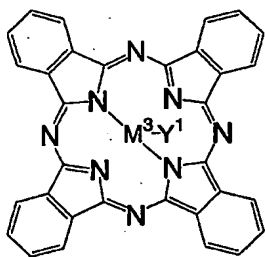
... 一般式 (2)

【上記一般式 (1), (2) において、 M^1 はフタロシアニンと結合しうる任意の原子または原子団を表し、 M^2 はフタロシアニンと結合しうる周期表の第 2 周期以降の原子または第 2 周期以降の原子を有する原子団を表す。ただし、 M^1 と M^2 とは異なる種類のものである。また、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。さらに、 a 、 b 、 c 及び d は該ハロゲン原子の個数を表すものであって、それぞれ 0 以上 4 以下の整数を表し、且つ、 $a + b + c + d \geq 1$ を満たす。】

【0015】

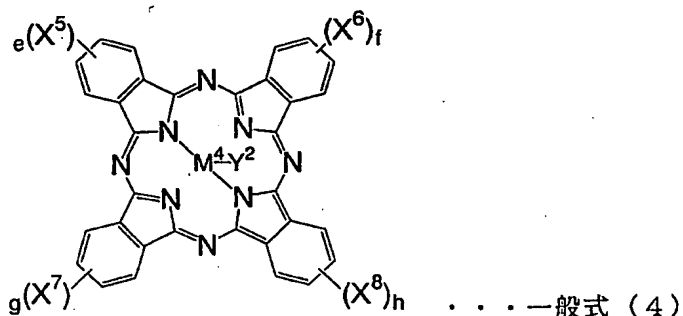
また、本発明の別の要旨は、下記一般式 (3) で示されるフタロシアニン化合物、及び、下記一般式 (4) で示されるフタロシアニン化合物の双方を含有することを特徴とする、フタロシアニン組成物に存する (請求項 2)。

【化3】



... 一般式 (3)

【化 4】



上記一般式 (3), (4) において、 M^3 及び M^4 は長周期型周期表第 13 族の原子を表す。ただし、 M^3 と M^4 とは同種の原子を表す。また、 $X^5 \sim X^8$ はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。さらに、 Y^1 は M^3 と結合しうる 1 価の結合基を表し、 Y^2 は M^4 と結合しうる 1 価の結合基を表す。ただし、 Y^1 及び Y^2 のうち少なくともいずれかはハロゲン原子を表す。また、 e, f, g 及び h は $X^5 \sim X^8$ で表わされるハロゲン原子の個数を表わすものであって、それぞれ 0 以上 4 以下の整数を表し、且つ、 $e + f + g + h \geq 1$ を満たす。

【0016】

このとき、該フタロシアニン組成物は共結晶性を有することが好ましい（請求項 3）。

さらに、上記フタロシアニン組成物は、機械的無定形化工程を経て製造されることが好ましい（請求項 4）。

【0017】

また、本発明の更に別の要旨は、上記のフタロシアニン組成物からなることを特徴とする、光導電性材料に存する（請求項 5）。

【0018】

また、本発明の更に別の要旨は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層中に上記のフタロシアニン組成物を含有することを特徴とする、電子写真感光体に存する（請求項 6）。

【0019】

また、本発明の更に別の要旨は、上記の電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電部、帯電した該電子写真感光体を露光させ静電潜像を形成する露光部、及び、該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像部のうち、少なくとも一つとを備えたことを特徴とする、電子写真感光体カートリッジに存する（請求項 7）。

【0020】

また、本発明の更に別の要旨は、上記の電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電部と、帯電した該電子写真感光体を露光させ静電潜像を形成する露光部と、該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像部とを備えたことを特徴とする、画像形成装置に存する（請求項 8）。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、電荷発生物質として用いた場合に高い感度を発揮し、且つ、環境依存性が低いフタロシアニン組成物を提供することができる。また、このフタロシアニン組成物を用いることで、高感度で環境依存性が低い光導電性材料、電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ及び画像形成装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明について詳細に説明するが、以下の説明において例示する各例示物はあくまで例として挙げたものであり、本発明はこれら例示物に何ら制限されるものではなく、任意に変形して実施することができる。

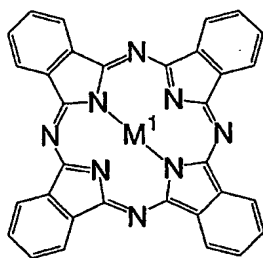
【0023】

【フタロシアニン化合物の構造】

本発明の第1のフタロシアニン組成物（以下適宜、「第1のフタロシアニン組成物」という）は、下記一般式（1）で示されるフタロシアニン化合物、及び、下記一般式（2）で示されるフタロシアニン化合物の双方を含有することを特徴とする。ただし、下記一般式（1）、（2）において、 M^1 と M^2 とは異なる種類のものを表す。

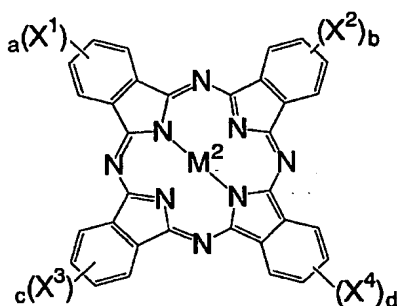
【0024】

【化5】



... 一般式（1）

【化6】



... 一般式（2）

【0025】

以下、上記の一般式（1）及び一般式（2）について詳細に説明する。

上記一般式（1）において、 M^1 はフタロシアニンと結合しうる任意の原子（以下適宜、「中心原子」という）または原子団（以下適宜、「中心原子団」という）を表す。即ち、 M^1 は中心原子単体であってもよく、中心原子が他の物質と結合した中心原子団（化合物）であってもよい。ここでいう他の物質は任意であり、したがって、他の物質と結合した中心原子団 M^1 は、例えば、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等であってもよい。

【0026】

M^1 の中心原子が属する長周期型周期表の族としては、フタロシアニン化合物を製造する際に用いる、 M^1 を導入するための化合物の汎用性を考慮すると、通常、1族、2族、4族、5族、8族、10～14族が挙げられる。この中でも、得られる第1のフタロシアニン組成物の光導電特性を考慮すると、1族、4族、5族、13族、14族が好ましい。さらに、フタロシアニン化合物の単分子構造がいわゆるシャトルコック構造を有する場合、第1のフタロシアニン組成物がより好ましい光導電性を示すことから、4族、5族、13族がより好ましい。

【0027】

また、 M^1 の中心原子が属する周期表の周期に注目すると、通常、典型金属元素、半金属元素、遷移金属元素である。

さらに、 M^1 の中心原子が属する周期表の具体的な周期は、通常、第2周期、第3周期のような第2周期以降、好ましくは第3周期、第4周期、第5周期のような第3周期以降であり、より好ましくは第4周期以降である。第1のフタロシアニン組成物の光導電特性は、無置換フタロシアニンの光導電性特性が及ぼす影響が大きいことから、無置換フタロシアニンである一般式（1）のフタロシアニン化合物が優れた光導電性を有することが

望ましいためである。

また、 M^1 の中心原子が属する周期表の具体的な周期は、好ましくは第6周期以上であり、より好ましくは第5周期以上である。中心原子または中心原子団（以下適宜、中心原子と中心原子団とを区別せずに述べる場合「中心物質」という）である M^1 が占有する体積が大きすぎると、ダブルデッカー型、トリプルデッカー型と呼ばれる中心物質をフタロシアニン環で挟み込んだ形の分子になり、これらの形のフタロシアニン化合物は光導電性が劣ることからである。

【0028】

ここで、 M^1 の具体例を挙げると、 M^1 が原子単体である場合には、その中心原子 M^1 の具体例としては銅、亜鉛、マグネシウムなどが挙げられる。

また、 M^1 が中心原子と他の物質とが結合した原子団である場合には、その中心原子団 M^1 の具体例はクロロアルミニウム、クロロガリウム、クロロインジウム、ジクロロ錫、ジクロロケイ素、ジクロロゲルマニウム等のハロゲン化物類、ヒドロキシアルミニウム、ヒドロキシガリウム、ヒドロキシインジウム、ジヒドロキシ錫、ジヒドロキシケイ素、ジヒドロキシゲルマニウムなどの水酸化物類、オキシチタニウム、オキシバナジウム等の酸化物類などが挙げられる。

【0029】

一方、上記一般式(2)において、 M^2 はフタロシアニンと結合しうる任意の原子（中心原子）または原子団（中心原子団）を表す。即ち、 M^1 と同様、 M^2 は中心原子単体であってもよく、中心原子が他の物質と結合した中心原子団（化合物）であってもよい。ここでいう他の物質は任意であり、したがって、他の物質と結合した中心原子団 M^2 は、例えば、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等であってもよい。ただし、上記のように、 M^2 の中心原子は上記の M^1 の中心原子とは異なる種類の原子である。

【0030】

M^2 の中心原子が属する長周期型周期表の族としては、ハロゲン置換フタロシアニンである一般式(2)のフタロシアニン化合物の製造時収率等の生産効率を考慮すると、2族、4族、5族、8族、10族～14族が挙げられる。この中でも、得られる第1のフタロシアニン組成物の光導電特性を考慮すると、4族、5族、13族、14族が好ましい。さらに、フタロシアニン化合物の単分子構造がいわゆるシャトルコック構造を有する場合、第1のフタロシアニン組成物がより好ましい光導電性を示すことから、4族、5族、13族がより好ましい。

【0031】

また、 M^2 の中心原子が属する周期表の周期に注目すると、通常、典型金属元素、半金属元素、遷移金属元素である。

さらに、 M^2 の中心原子が属する周期表の具体的な周期は、通常は第2周期、第3周期、第4周期、第5周期のような第2周期以降であり、好ましくは第3周期以降であり、より好ましくは第4周期以降である。一般式(2)のようなハロゲン置換フタロシアニンの原料となる化合物は一般的に高価であり、その製造収率が高いことが望ましいが、一般式(2)のフタロシアニン化合物の製造収率を上げるにはフタロシアニン環形成時にしっかりとしたテンプレート効果を示す元素が好ましいためである。

また、 M^2 の中心原子が属する周期表の具体的な周期は、好ましくは第6周期以上であり、より好ましくは第5周期以上である。 M^1 と同様、中心物質である M^2 が占有する体積が大きすぎると、ダブルデッカー型、トリプルデッカー型と呼ばれる中心物質をフタロシアニン環で挟み込んだ形の分子になり、これらの形のフタロシアニン化合物は光導電性が劣ることからである。

ここで、 M^2 の具体例は、 M^1 と同様のものが挙げられる。

【0032】

また、上記一般式(2)において、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を表す。中でも、一般式(2)のフタロシアニン化合物の結晶性を考慮すると置換ハロゲン基 $X^1 \sim X^4$ のサイズが小さい方

が好ましいため、 $X^1 \sim X^4$ はフッ素原子、塩素原子が好ましい。さらに、第1のフタロシアニン組成物の光導電特性を考慮すると、フッ素原子がより好ましい。

【0033】

さらに、上記一般式(2)において、 a 、 b 、 c 及び d はハロゲン原子 $X^1 \sim X^4$ の個数を示し、それぞれ0以上4以下の整数を表し、且つ、 $a + b + c + d \geq 1$ を満たす。

$a + b + c + d$ が小さすぎると所望する光導電性を有するフタロシアニン組成物が得られないことから、 $a + b + c + d$ は好ましくは2以上であり、より好ましくは3以上である。また、 $a + b + c + d$ が大きすぎると得られるフタロシアニン組成物の帯電性が低下することから、好ましくは7以下であり、より好ましくは6以下である。

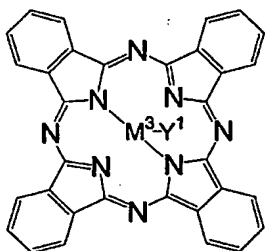
さらに、原料の汎用性を考慮すると、 a 、 b 、 c 及び d はそれぞれ2以下であることが好ましく、それぞれ1以下であることがより好ましい。

また、製造の容易さから、 $a = b = c = d$ であることが好ましい。一般式(2)のフタロシアニン化合物の結晶性を考慮すると、 $a = b = c = d = 1$ がより好ましい。

【0034】

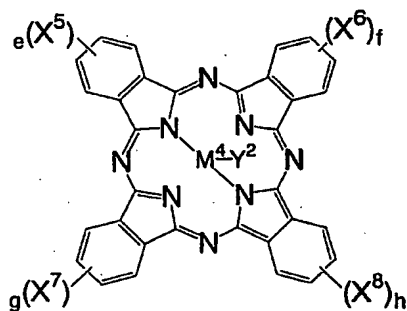
次に、本発明の第2のフタロシアニン組成物(以下適宜、「第2のフタロシアニン組成物」という)は、下記一般式(3)で示されるフタロシアニン化合物、及び、下記一般式(4)で示されるフタロシアニン化合物の双方を含有することを特徴とする。ただし、下記一般式(3)、(4)において、 M^3 と M^4 とは同じ種類の原子を表し、 Y^1 及び Y^2 の少なくともいずれかはハロゲン原子を表す。

【化7】



... 一般式(3)

【化8】



... 一般式(4)

【0035】

以下、上記の一般式(3)及び一般式(4)について詳細に説明する。

上記一般式(3)において、 M^3 は周期表の13族の原子を表す。中でも、一般式(1)についての説明で述べたのと同様、第2のフタロシアニン組成物の光導電性特性は、無置換フタロシアニンの光導電性特性が及ぼす影響が大きいことから、無置換フタロシアニンである一般式(3)のフタロシアニン化合物が優れた光導電性を有することが望ましいために、Al, Ga, Inが好ましい。また、一般式(3)のフタロシアニン化合物の結晶安定性を考慮すると、Ga, Inがより好ましい。

【0036】

また、 Y^1 は M^3 と結合しうる1価の結合基を表す。その具体例としては、ハロゲン原子

、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる。中でも、製造の容易さを考慮するとハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基が好ましい。また、フタロシアニン組成物の光導電性を考慮すると、ハロゲン原子、水酸基がより好ましく、ハロゲン原子がさらに好ましい。

【0037】

一方、上記一般式(4)において、 M^4 は周期表の13族の原子を表す。中でも、後述するように本発明のフタロシアニン組成物は共結晶性を有することが好ましいため、 M^4 は M^3 よりも周期表の一つ前の周期、同一の周期、及び一つ後の周期の原子であることが望ましい。

【0038】

また、 Y^2 は M^4 と結合しうる1価の結合基を表す。その具体例は、 Y^1 と同様、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる。中でも、製造の容易さを考慮するとハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基が好ましい。また、フタロシアニン組成物の光導電性を考慮すると、ハロゲン原子、水酸基がより好ましく、ハロゲン原子がさらに好ましい。

【0039】

また、上記一般式(4)において、 $X^5 \sim X^8$ はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子を表す。中でも、一般式(4)のフタロシアニン化合物の結晶性を考慮すると置換ハロゲン基 $X^5 \sim X^8$ のサイズが小さい方が好ましいため、 $X^5 \sim X^8$ はフッ素原子、塩素原子が好ましい。さらに、第2のフタロシアニン組成物の光導電特性を考慮すると、フッ素原子がより好ましい。

【0040】

さらに、上記一般式(4)において、 e 、 f 、 g 及び h はハロゲン原子 $X^5 \sim X^8$ の個数を示し、それぞれ0以上4以下の整数を表し、且つ、 $e + f + g + h \geq 1$ を満たす。

$e + f + g + h$ が小さすぎると所望する光導電性を有するフタロシアニン組成物が得られないことから、 $e + f + g + h$ は好ましくは2以上であり、より好ましくは3以上である。また、 $e + f + g + h$ が大きすぎると得られるフタロシアニン組成物の帯電性が低下することから、好ましくは7以下であり、より好ましくは6以下である。

さらに、原料の汎用性を考慮すると、 e 、 f 、 g 及び h はそれぞれ2以下であることが好ましく、それぞれ1以下であることがより好ましい。

また、製造の容易さから、 $e = f = g = h$ であることが好ましい。一般式(4)のフタロシアニン化合物の結晶性を考慮すると、 $e = f = g = h = 1$ がより好ましい。

【0041】

〔フタロシアニン組成物の組成〕

本発明の第1及び第2のフタロシアニン組成物(以下適宜、第1のフタロシアニン組成物と第2のフタロシアニン組成物とを区別せずに述べる場合、単に「本発明のフタロシアニン組成物」という)中における、フタロシアニン化合物それぞれの組成割合について制限はなく、その具体的組成割合は任意である。

ただし、本発明のフタロシアニン組成物全体を100重量部とした場合、それに含まれるハロゲン置換フタロシアニン〔即ち、第1のフタロシアニン組成物中においては一般式(2)のフタロシアニン化合物、第2のフタロシアニン組成物中においては一般式(4)のフタロシアニン化合物〕の組成割合は、通常0.1重量部以上である。ハロゲン置換フタロシアニンの組成割合が著しく低いと、電荷発生物質として用いた場合に所望の感度を得ることができないことから、ハロゲン置換フタロシアニンの組成割合は1重量部以上が好ましい。さらに、得られる電子写真感光体の環境依存特性等のバランスを考慮すると、ハロゲン置換フタロシアニンの組成割合は5重量部以上がより好ましく、10重量部以上が更に好ましい。

また、ハロゲン置換のフタロニトリル、1,3-ジイミノイソインドリン、フタル酸等のハロゲン置換フタロシアニン製造用の原料は一般的に高価であるので、製造コストの面から、ハロゲン置換フタロシアニンの組成割合は、通常80重量部以下である。さらに、

本発明のフタロシアニン組成物の光導電特性を考慮すると、50重量部以下が好ましく、製造面での操作性を考慮すると、40重量部以下がより好ましい。

【0042】

[フタロシアニン組成物の存在状態]

本発明のフタロシアニン組成物の存在状態としては、無置換フタロシアニン [即ち、第1のフタロシアニン組成物においては一般式(1)のフタロシアニン化合物、第2のフタロシアニン組成物においては一般式(3)のフタロシアニン組成物] とハロゲン置換フタロシアニン組成物とを含有していれば制限はなく、任意の存在状態で存在することができる。存在状態の具体例としては、単なる粒子同士の混合体、分子レベルで混合されて分子配列が規則性を有さない無定形状態、分子レベルで混合されて分子配列が規則性を有する共結晶状態などが挙げられる。ただし、通常は、無定形状態、共結晶状態であることが好ましい。さらに、一般的に無定形状態は安定性に乏しい部分があるため、共結晶状態であることがより好ましい。なお、本発明のフタロシアニン組成物は、1種の存在状態のみを有していてもよく、任意の組み合わせ及び比率で2種以上の存在状態を有していてもよい。

【0043】

さらに、本発明のフタロシアニン組成物が示す粉末X線のスペクトルパターンは任意であり、どのようなスペクトルパターンであってもよい。

具体例を挙げると、本発明のフタロシアニン組成物の存在状態が粉末同士の混合体である場合、粉末X線のスペクトルパターンとしては、混ぜ合わせる前の、一般式(1)及び一般式(2)、又は、一般式(3)及び一般式(4)のフタロシアニン化合物それぞれの粒子が示すスペクトルパターンを足し合わせた形で現れる。

また、本発明のフタロシアニン組成物の存在状態が無定形状態である場合、粉末X線のスペクトルパターンとしては、明確なピークは現れない。

さらに、本発明のフタロシアニン組成物の存在状態が共結晶状態の場合、本発明のフタロシアニン組成物に含有されるフタロシアニン結晶のいずれか1つのフタロシアニン化合物の結晶構造を主として示すが、含有されるフタロシアニン結晶のいずれの結晶型にも属さない新規の結晶型を示すこともある。

なお、本発明のフタロシアニン組成物が2種以上の存在状態を有する場合、その粉末X線のスペクトルパターンは、それらの存在状態に応じたスペクトルパターンが組み合わされたスペクトルパターンをとる。

【0044】

ところで、共結晶状態の本発明のフタロシアニン組成物が示す粉末X線のスペクトルパターンは、いかなる公知の結晶型のスペクトルパターンでもとることが可能である。ただし、公知の無置換フタロシアニンがとりうる結晶型のうちで光導電性に優れたものと同様の結晶型、または、公知の無置換フタロシアニン同士からなるフタロシアニン組成物がとりうる結晶型のうちで光導電性に優れたものと同様の結晶型を有する場合に、共結晶状態を有している本発明のフタロシアニン組成物は良好な光導電性を示すことが多い。したがって、共結晶状態を有する本発明のフタロシアニン組成物は、上記の光導電性に優れたものと同様の結晶型となることが好ましい。それら好ましい結晶型の公知文献の例を以下に挙げる。ただし、本発明の趣旨に反しない限り、本発明のフタロシアニン組成物の結晶型は以下の結晶型に限定されるものではない。

【0045】

A、B、C及びD型のTiOPc(Pcは、フタロシアニンを表す)に関しては、次の文献が挙げられる。

特開昭62-67094号公報

特開昭61-217050号公報

特開昭61-239248号公報

特開平1-207755号公報

特開平4-323270号公報

特開平6-287189号公報
特開平2-008256号公報
特開平2-289658号公報
特開平7-271073号公報
特開平3-128973号公報

【0046】

I型、II型他のGaClPcに関しては、次の文献が挙げられる。

特開平1-221459号公報
特開平5-98181号公報
特開平11-172142号公報

【0047】

V型のGaOHPcに関しては、次の文献が挙げられる。

特開平5-263007号公報
特開平6-279698号公報
特開平10-67946号公報
特開2002-235014号公報

【0048】

PcGaOGaPcに関しては、次の文献が挙げられる。

特開平10-88023号公報
特開2000-219817号公報

【0049】

X型、 τ 型の無金属フタロシアニンに関しては、次の文献が挙げられる。

JOURNAL OF IMAGING SCIENCE Volume 35, Number 4, 235-239ページ (1991)
電子写真学会誌 第24巻 第2号 1985年 102-107ページ
Journal of Imaging Technology 11:7-11 (1985)

米国特許第3357989号明細書

【0050】

フタロシアニン化合物の組成物及び混晶に関しては、次の文献が挙げられる。

特開平4-351673号公報
特開平4-372663号公報
特開平5-45914号公報
特開平5-186702号公報
特開平6-234937号公報
特開平8-41373号公報
特開平6-175382号公報
特開平6-145550号公報
特開平3-9962号公報
特開2000-313819号公報
特開2000-336283号公報
特開2002-244321号公報

【0051】

[本発明のフタロシアニン組成物の製造方法]

次に、本発明のフタロシアニン組成物の製造方法を説明する。本発明のフタロシアニン組成物の製造方法について特に制限はなく、上述した本発明のフタロシアニン組成物を製造することができれば任意の方法で製造することができるが、通常は、無置換フタロシアニン [一般式(1)、(3)のフタロシアニン化合物] と、ハロゲン置換フタロシアニン [一般式(2)、(4)のフタロシアニン化合物] とを混合することにより製造する。

【0052】

また、特に、本発明のフタロシアニン組成物において、共結晶状態のフタロシアニン組成物を製造する場合には、無置換フタロシアニンとハロゲン置換フタロシアニンとの混合後に、無定形化により無置換フタロシアニン及びハロゲン置換フタロシアニン結晶の分子配列の規則性を無くさせる無定形化工程と、無定形化工程において無定形化されたフタロシアニン組成物を溶剤処理等によって分子レベルで規則性のある共結晶状態へと誘導する共結晶化工程とを行なうことが望ましい。また、無定形化工程と共結晶化工程とを同時に行なうことも可能である。

【0053】

無定形化工程は、無置換フタロシアニン及びハロゲン置換フタロシアニンを無定形化する工程である。

無定形化工程において行なう操作に制限はなく、前記のように無置換フタロシアニン及びハロゲン置換フタロシアニンを無定形化することが出来れば任意の方法を採用することができる。具体例としては、アシッドペースト法、アシッドスラリー法等の化学的無定形化処理方法（以下適宜、「化学的処理方法」という）、磨砕法等の機械的・物理的力を用いる機械的無定形化処理方法（以下適宜、「機械的処理方法」という）などの公知の処理方法が挙げられる。なお、これらの方法は1種を単独で行なってもよく、2種以上を任意の組み合わせで行なってもよい。

【0054】

化学的処理方法であるアシッドペースト法、アシッドスラリー法等を用いる場合には、原料であるフタロシアニン化合物に対して、化学的反応を引き起したり、フタロシアニン環の開裂による分子の破壊を起こしたり、用いた酸に起因する不純物が残存したりする可能性がある。このため、得られる本発明のフタロシアニン組成物の光導電特性に悪影響を及ぼす虞がある。また、化学的処理方法では大量の酸を用いることから、廃酸の処理等で環境負荷が大きい。以上から、無定形化工程においては、機械的処理方法を採用することが好ましい。即ち、本発明のフタロシアニン組成物の製造においては、機械的処理方法によって無置換フタロシアニン及びハロゲン置換フタロシアニンの無定形化を行なう機械的無定形化工程を経ることが望ましい。

【0055】

機械的処理方法に用いる装置に制限はなく、公知の装置を任意に用いることができるが、例えば、自動乳鉢、遊星ミル、振動ボールミル、CFミル、ローラーミル、サンドミル、ニーダー、ボールミル、アトライター、ロールミル、ホモミキサー等の装置を用いることが出来る。

また、機械的処理として磨砕処理を行なう場合、磨砕メディアとしては、ガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアビーズ、炭化ケイ素ビーズ、窒化ケイ素ビーズ、窒化ホウ素ビーズ等の公知の磨砕メディアを用いることが出来る。また、磨砕処理時に磨砕メディア以外に磨砕後容易に除去することの出来る食塩、ほう硝等の磨砕助剤を併用して実施することも可能である。

【0056】

なお、機械的処理は、乾式で行っても、湿式で行ってもよい。

乾式で機械的処理を行なう場合、処理温度は通常0℃以上、好ましくは10℃以上、また、通常150℃以下であり、好ましくは100℃以下である。

【0057】

湿式で機械的処理を行なう場合に用いる溶剤としては、公知の溶剤のいずれも用いることが可能である。その具体例としては、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の鎖状及び環状飽和脂肪族系溶媒、トルエン、キシレン、ナフタレン、テトラヒドロナフタレン、メチルナフタレン、ジフェニルメタン、アニソール等の芳香族系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、メチ

ルエチルケトン等の鎖状及び環状ケトン系溶媒、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル等のエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサリン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等の鎖状及び環状エーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン、2-ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒、*n*-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物、リグロイン等の鉱油、水などが挙げられる。中でも、湿式機械処理時の操作性を考慮すると、鎖状及び環状飽和脂肪族系溶媒、芳香族系溶媒、アルコール系溶媒、鎖状及び環状ケトン系溶媒、エステル系溶媒、鎖状及び環状エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒、水が好ましい。また、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0058】

さらに、湿式機械処理時に使用する溶剤の量としては、フタロシアニン組成物1重量部に対し、下限は通常0.01重量部以上であり、生産性を考慮すると0.1重量部以上が好ましい。また、上限は、通常200重量部以下であり、生産性を考慮すると100重量部以下が好ましい。

【0059】

また、湿式機械処理時の処理温度としては、下限は通常溶剤の凝固点以上であり、安全性を考慮すると10℃以上が好ましい。また、上限は通常溶剤の沸点以下であり、安全性を考慮すると200℃以下が好ましく、より好ましくは150℃以下である。

【0060】

無定形化工程の後、無定形化された無置換フタロシアニン及びハロゲン置換フタロシアニンに対して、共結晶化工程を行なう。共結晶化工程は、無定形化工程で無定形化された無置換フタロシアニン及びハロゲン置換フタロシアニンを、分子レベルで規則性のある共結晶状態へと誘導する工程である。

【0061】

共結晶化工程において行なう操作に制限はなく、前記のように、無置換フタロシアニン及びハロゲン置換フタロシアニンを分子レベルで規則性のある共結晶状態へと誘導することが出来れば任意の方法を採用することができる。通常は、機械的無定形化処理後、無定形固体を溶媒処理し、所望の結晶型に変換することにより行なう。なお、機械的無定形化処理として摩砕処理を行っていた場合には、無定形固体を摩砕メディアから分離してから溶媒処理を行なってもよく、また、摩砕メディアとともに溶剤処理を行なってもよい。さらに、溶媒処理の具体的方法としては、無定形固体を溶媒中に分散攪拌することにより処理してもよく、また、無定形固体を溶媒蒸気に曝すことにより処理してもよい。更に、無定形化工程と共結晶化工程とを同時に行なうことも可能である。

【0062】

溶媒処理に用いる溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の鎖状及び環状飽和脂肪族系溶媒、トルエン、キシレン、ナフタレン、テトラヒドロナフタレン、メチルナフタレン、ジフェニルメタン、アニソール等の芳香族系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等の鎖状及び環状ケトン系溶媒、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル等のエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサリン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、

ブチルセルソルブ等の鎖状及び環状エーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン、2-ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物、リグロイン等の鉱油、水などが挙げられる。中でも、結晶型の変換時の操作性を考慮すると、鎖状及び環状飽和脂肪族系溶媒、芳香族系溶媒、アルコール系溶媒、鎖状又は環状ケトン系溶媒、エステル系溶媒、鎖状又は環状エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒、水が好ましい。なお、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0063】

また、溶媒処理時の処理温度は、下限は、通常、用いる溶媒又は混合溶媒の凝固点以上であり、安全性の面から、好ましくは10℃以上である。また、上限は、通常、用いる溶媒又は混合溶媒の沸点以下であり、安全性の面から、好ましくは200℃以下である。

また、溶媒の使用量としては、フタロシアニン組成物1重量部に対して、通常0.01重量部以上、生産性を考慮すると好ましくは0.1重量部以上、また、通常500重量部以下、生産性を考慮すると250重量部以下である。

【0064】

なお、微細化工程において湿式摩砕処理を行なった場合は、必要に応じて、溶媒処理時にガラスビーズ、アルミナビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ、炭化ケイ素ビーズ、窒化ケイ素ビーズ、窒化ホウ素ビーズ等の公知の磨砕メディアを用いてミリング処理を行ってもよい。

【0065】

共結晶化工程では、溶媒処理後、得られた本発明のフタロシアニン組成物から溶媒処理に用いた溶媒を乾燥・除去する。乾燥方法に制限はなく任意の方法を採用することが出来、常温乾燥、減圧乾燥、熱風乾燥、凍結乾燥等の公知の方法を用いて乾燥させることが出来る。

【0066】

ここで、本発明のフタロシアニン組成物の製造方法による利点を説明する。従来は、例えば特許文献2の技術のように、フタロシアニン化合物の製造時に大量の濃硫酸を使用し、また、大量の廃棄物を生じていたため、廃棄物処理等の環境に対する負荷が非常に大きく、さらに、酸を用いることによる化学反応が起こったり、酸起因の不純物により電子写真に用いた場合、感度や帯電性などの電気特性が悪化するという課題を有していた。しかし、本発明のフタロシアニン組成物は、その製造過程において濃硫酸等を使用しないため、自然環境に対して悪影響を与える虞が小さく、さらに、感度や帯電性などの電気特性に、悪影響を与えず、生産性が高い、という利点がある。

【0067】

[光導電性材料]

本発明のフタロシアニン組成物は、ペーパーライクディスプレイ等の各種の画像表示デバイス、光情報記録媒体、太陽電池用材料、光導電性材料として用いることが可能であるが、特に電子写真感光体の材料としての使用が好ましい。

【0068】

[電子写真感光体]

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層中に、上述した本発明のフタロシアニン組成物を含有することを特徴とする。

<導電性支持体>

導電性支持体について特に制限は無いが、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料や、金属、カーボン、酸化錫などの導電性粉体を混合して導電性を付与した樹脂材料や、アルミニウム、ニッケル、ITO（酸化インジウム）

ム酸化錫合金)等の導電性材料をその表面に蒸着又は塗布した樹脂、ガラス、紙などが主として使用される。また、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。また、その形態としては、例えばドラム状、シート状、ベルト状などのものが用いられる。さらに、金属材料の導電性支持体の上に、導電性・表面性などの制御のためや欠陥被覆のため、適当な抵抗値を有する導電性材料を塗布したものをを用いても良い。

【0069】

また、導電性支持体としてアルミニウム合金等の金属材料を用いた場合、陽極酸化処理を施してから用いても良い。なお、陽極酸化処理を施した場合には、公知の方法により封孔処理を施すのが望ましい。

【0070】

支持体表面は、平滑であっても良いし、特別な切削方法を用いたり、研磨処理を施したりすることにより、粗面化されていても良い。また、支持体を構成する材料に適当な粒径の粒子を混合することによって、粗面化されたものでも良い。また、安価化のためには、切削処理を施さず、引き抜き管をそのまま使用することも可能である。

【0071】

<下引き層>

導電性支持体と後述する感光層との間には、接着性・ブロッキング性等の改善のため、下引き層を設けても良い。下引き層としては、樹脂、樹脂に金属酸化物等の粒子を分散したものが用いられる。

【0072】

下引き層に用いる金属酸化物粒子の例としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄等の1種の金属元素を含む金属酸化物粒子、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複数の金属元素を含む金属酸化物粒子などが挙げられる。これらは一種類の粒子を単独で用いても良いし、複数の種類の粒子を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いても良い。

【0073】

これらの金属酸化物粒子の中で、酸化チタン及び酸化アルミニウムが好ましく、特に酸化チタンが好ましい。

酸化チタン粒子は、その表面に、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化珪素等の無機物、又はステアリン酸、ポリオール、シリコン等の有機物による処理を施されていても良い。なお、酸化チタン粒子に施される処理は1種類であってもよく、また、2種以上の処理を任意の組み合わせ及び程度で施されていてもよい。

さらに、酸化チタン粒子の結晶型としては、ルチル、アナターゼ、ブルックカイト、アモルファスのいずれも用いることができる。なお、酸化チタン粒子は、その結晶型が1種類のみであってもよく、2種以上の結晶型が任意の組み合わせ及び比率で含まれていてもよい。

【0074】

また、金属酸化物粒子の粒径としては種々のものが利用できるが、中でも下引き層の原料であるバインダー樹脂等の特性及び液の安定性の面から、平均一次粒径として通常10nm以上、また、通常100nm以下、好ましくは50nm以下のものが望ましい。

【0075】

下引き層は、金属酸化物粒子をバインダー樹脂に分散した形で形成するのが望ましい。下引き層に用いられるバインダー樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース等のセルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、カゼイ

ン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物等の有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、シランカップリング剤等が挙げられる。なお、これらは単独で用いても良く、或いは2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。また、硬化剤とともに硬化した形で使用してもよい。中でも、アルコール可溶性の共重合ポリアミド、変性ポリアミド等は、良好な分散性及び塗布性を示し、好ましい。

【0076】

また、下引き層に用いられるバインダー樹脂に対する金属酸化物粒子の混合比は任意に選べるが、通常は10重量%以上500重量%以下の範囲で使用する事が、塗布液の安定性、塗布性の面で好ましい。

【0077】

さらに、下引き層の膜厚は、任意に選ぶことができるが、電子写真感光体の電気特性、強露光特性、画像特性、及び繰返し特性、並びに製造時の塗布性を向上させる観点から、通常は0.01 μ m以上、好ましくは0.1 μ m以上、また、通常30 μ m以下、好ましくは20 μ m以下が望ましい。

また、下引き層には、画像欠陥防止などを目的として、顔料粒子、樹脂粒子などを含有させてもよい。

【0078】

<感光層>

続いて、導電性支持体上に（後述の下引き層を設ける場合は下引き層上に）形成される感光層について説明する。

感光層は、上述した本発明のフタロシアニン組成物を電荷発生物質として含有する層であり、その型式としては、電荷発生物質と電荷輸送物質とが同一層に存在し、バインダー樹脂中に分散された単層構造のもの（以下適宜、「単層型」という）と、電荷発生物質がバインダー樹脂中に分散された電荷発生層及び電荷輸送物質がバインダー樹脂中に分散された電荷輸送層の二層からなる積層構造のもの（以下適宜、「積層型」という）とが挙げられるが、いずれであってもよい。また、積層型感光層としては、導電性支持体側から電荷発生層、電荷輸送層をこの順に積層して設ける順積層型感光層と、逆に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層して設ける逆積層型感光層とがあり、いずれを採用することも可能である。

【0079】

（電荷発生層）

積層型感光体の場合、電荷発生層は、バインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に、上述した本発明のフタロシアニン組成物を少なくとも1種含有する電荷発生物質を分散させて塗布液を調整し、これを導電性支持体上に塗布し、電荷発生物質を各種バインダー樹脂で結着することにより形成される。

【0080】

電荷発生物質としては、上述した本発明のフタロシアニン組成物を単独で用いてもよいし、他の公知の電荷発生物質と併用してもよい。また、他の電荷発生物質を併用する場合、それらは単に混合・分散状態として併用してもよいし、あるいは共結晶状態として用いてもよい。

【0081】

本発明のフタロシアニン組成物と併用できる電荷発生物質としては、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、ジチオケトピロロピロール顔料、スクアレニ（スクアリリウム顔料）、キナクリドン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノロン顔料、アントアントロン顔料、ベンズイミダゾール顔料等が挙げられる。これらの中でも、光感度の面から、フタロシアニン顔料、アゾ顔料が好ましい。

【0082】

ここで、本発明のフタロシアニン組成物と他の電荷発生物質とを併用する場合には、本

発明のフタロシアニン組成物及び他の電荷発生物質を粉体又は分散液の状態で混合してもよいし、本発明のフタロシアニン組成物や他の電荷発生物質それぞれの製造工程（顔料化、結晶化などの各種処理工程を含む）において混合してもよい。このように、それぞれの製造段階で混合する方法としては、酸ベースト処理・磨砕処理・溶剤処理等が知られている。特に、電荷発生物質に共結晶状態を生じさせるためには、特開平10-48859号公報記載のように、2種類の結晶を混合後に機械的に磨砕、不定形化した後に、溶剤処理によって特定の結晶状態に変換する方法が挙げられる。

【0083】

積層型感光体における電荷発生層に用いられるバインダー樹脂に制限はなく、任意の樹脂を用いることが出来る。その具体例としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールや、アセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテル系ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、カゼインや、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシ変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、カルボキシル変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体等の塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アルキッド樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂等の絶縁性樹脂や、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルペリレン等の有機光導電性ポリマーなどを挙げることが出来る。なお、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0084】

また、バインダー樹脂を溶解させ、塗布液の作製に用いられる溶媒、分散媒に特に制限はなく、任意の溶媒及び分散媒を用いることが出来る。その具体例を挙げると、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の鎖状及び環状飽和脂肪族系溶媒、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等の鎖状及び環状ケトン系溶媒、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等の鎖状及び環状エーテル系溶媒、アセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物、リグロイン等の鉱油、水などが挙げられる。中でも、下引き層を溶解しないものが好ましい。なお、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0085】

積層型感光体の電荷発生層において、バインダー樹脂に対する電荷発生物質の配合比（重量）は、バインダー樹脂100重量部に対して、通常10重量部以上、好ましくは30重量部以上、また、通常1000重量部以下、好ましくは500重量部以下である。電荷

発生物質の比率が高すぎる場合は電荷発生物質の凝集等により塗布液の安定性が低下し、一方低すぎる場合は感光体としての感度の低下をまねく虞があることから、前記範囲で使用する事が好ましい。なお、電荷発生物質として本発明のフタロシアニン組成物を他の電荷発生物質と併用する場合には、その併用する電荷発生物質と本発明のフタロシアニン組成物との合計が上記範囲内になるようにする。

【0086】

また、積層型感光体の電荷発生層の膜厚は、通常 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。

さらに、電荷発生物質を分散媒中に分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の公知の分散方法を任意に用いることが出来る。なお、分散時には、電荷発生物質の粒子を通常 $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以下の粒子サイズに微細化することが有効である。

【0087】

(電荷輸送層)

積層型感光体の電荷輸送層は、電荷輸送物質を含有するとともに、通常はバインダー樹脂と、必要に応じて使用されるその他の成分とを含有する。このような電荷輸送層は、具体的には、例えば電荷輸送物質等とバインダー樹脂とを溶媒または分散媒に溶解又は分散して塗布液を作製し、これを順積層型感光層の場合には電荷発生層上に、また、逆積層型感光層の場合には導電性支持体上に（下引き層を設ける場合は下引き層上に）塗布、乾燥して得ることができる。

【0088】

バインダー樹脂は、電荷輸送層の膜強度確保のために使用されるものである。その種類に制限はなく、公知の樹脂を任意に用いることが出来るが、例えば、ブタジエン樹脂、スチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、部分変性ポリビニルアセタール、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースエステル樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等を用いることが出来る。中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が特に好ましい。なお、これらは適当な硬化剤を用いて熱、光等により架橋させて用いることもできる。また、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

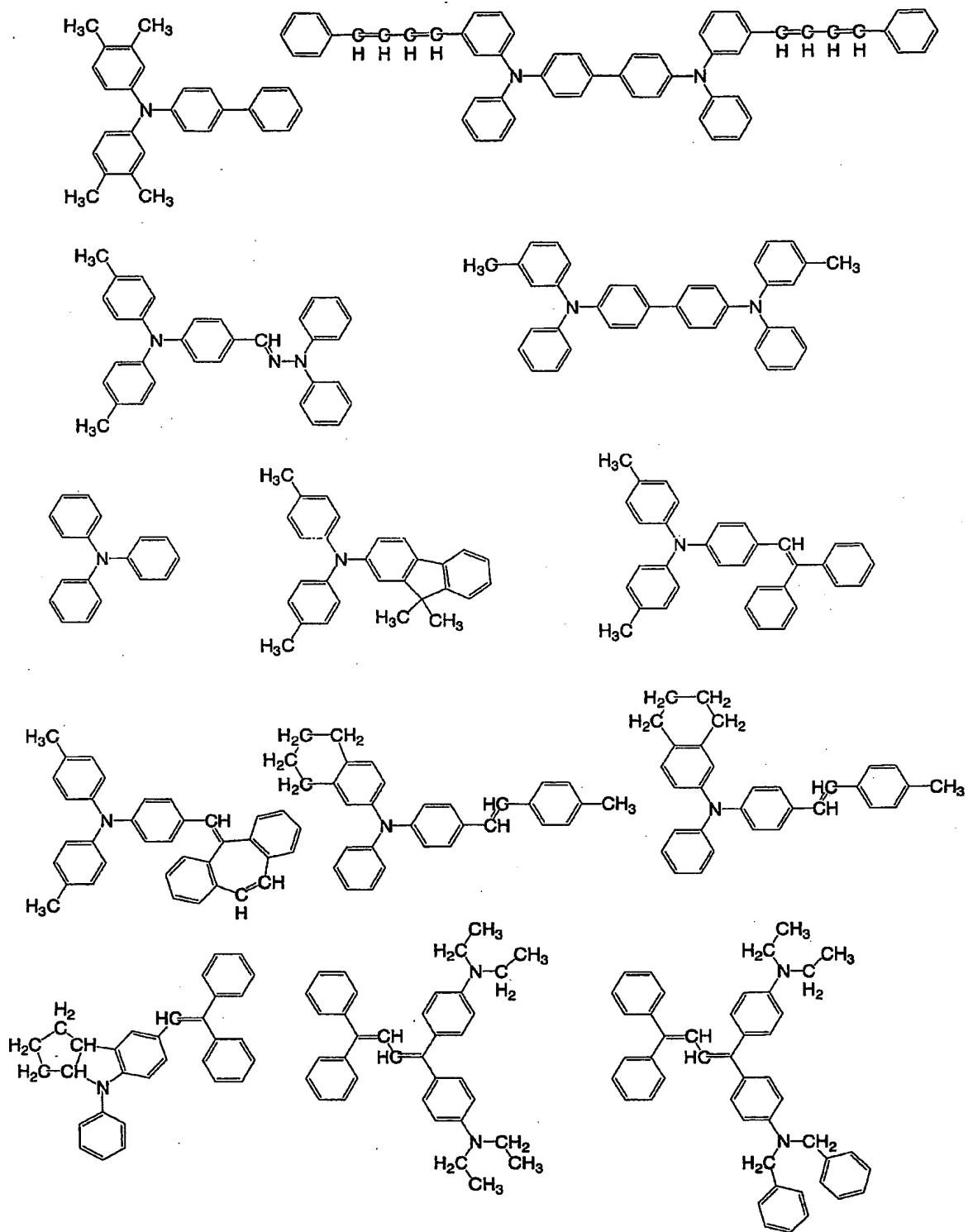
【0089】

電荷輸送物質としては特に限定されず、任意の物質を用いることが可能である。公知の電荷輸送物質の例としては、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン等の芳香族ニトロ化合物、テトラシアノキノジメタン等のシアノ化合物、ジフェノキノン等のキノン化合物等の電子吸引性物質、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、イミダゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体等の複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、エナミン誘導体及びこれらの化合物の複数種が結合したもの、あるいはこれらの化合物からなる基を主鎖又は側鎖に有する重合体等の電子供与性物質等が挙げられる。これらの中でも、カルバゾール誘導体、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、エナミン誘導体、及びこれらの化合物の複数種が結合したものが好ましい。なお、これらの電荷輸送物質は、何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせで併用しても良い。

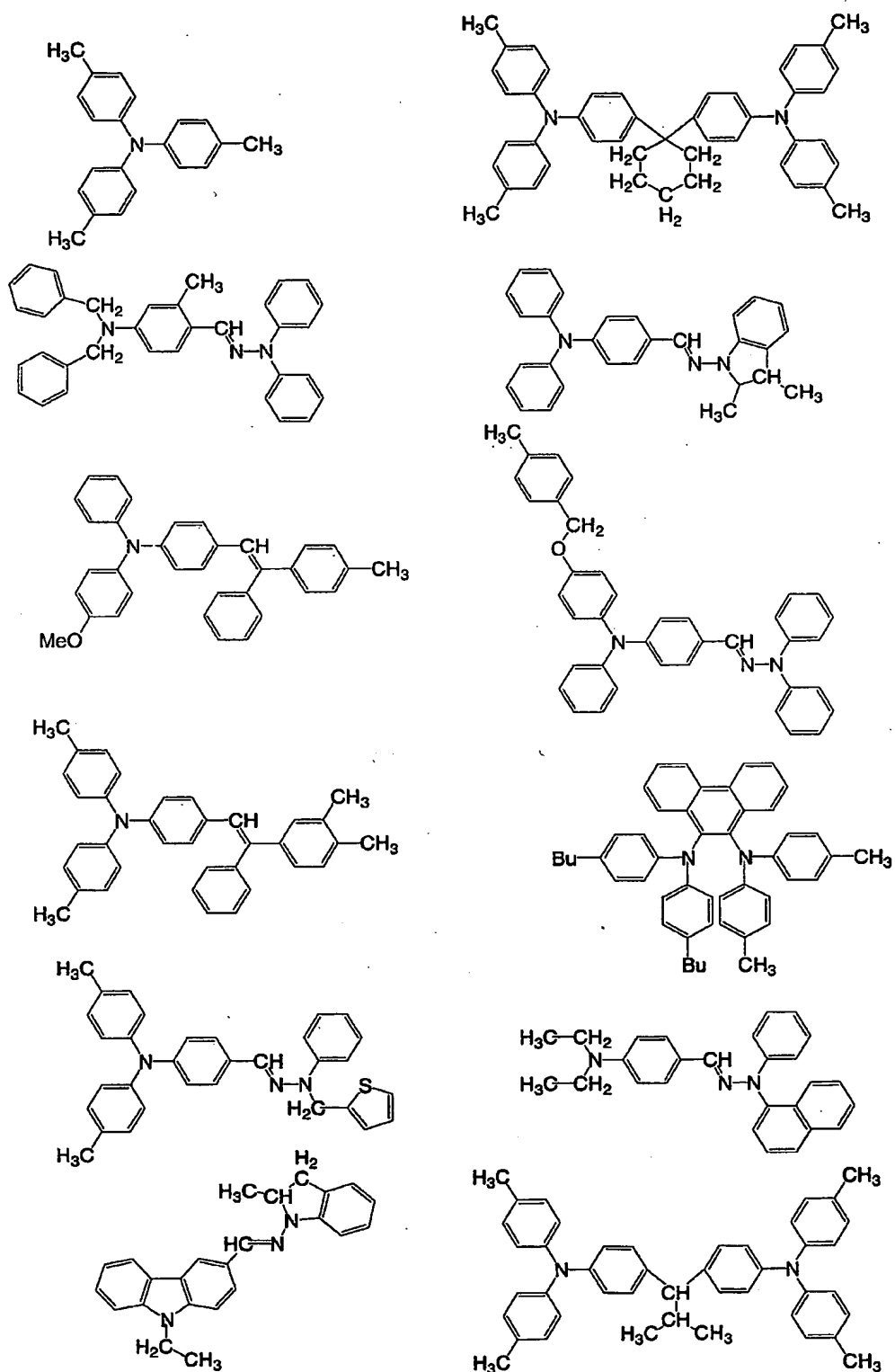
【0090】

前記電荷輸送物質の好適な構造の具体例を以下に示す。これら具体例は例示のために示したものであり、本発明の趣旨に反しない限りはいかなる公知の電荷輸送物質を用いても良い。なお、以下の構造式においてMeはメチル基を表し、Buはブチル基を表す。

【化 9】



【化10】



【0091】

バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100重量部に対して電荷輸送物質を20重量部以上の比率で使用する。中でも、残留電位低減の観点から30重量部以上が好ましく、更には、繰り返し使用した際の安定性や電荷移動度の観点から40重

量部以上がより好ましい。一方、感光層の熱安定性の観点から、電荷輸送物質を通常は 150 重量部以下の比率で使用する。中でも、電荷輸送材料とバインダー樹脂との相溶性の観点から 120 重量部以下が好ましく、耐刷性の観点から 100 重量部以下がより好ましく、耐傷性の観点から 80 重量部以下が特に好ましい。

【0092】

電荷輸送層の膜厚は特に制限されないが、長寿命、画像安定性の観点、更には高解像度の観点から、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $45\mu\text{m}$ 以下、更には $30\mu\text{m}$ 以下の範囲とする。

【0093】

(単層型感光体の感光層)

単層型感光体の感光層(以下適宜、「単層型感光層」という)は、電荷発生物質及び電荷輸送物質に加えて、積層型感光体の電荷輸送層と同様に、膜強度確保のためにバインダー樹脂を使用して形成する。具体的には、電荷発生物質と電荷輸送物質と各種バインダー樹脂とを溶剤に溶解又は分散して塗布液を作製し、導電性支持体上(下引き層を設ける場合は下引き層上)に塗布、乾燥して得ることができる。

【0094】

電荷輸送物質及びバインダー樹脂の種類並びにこれらの使用比率は、積層型感光体の電荷輸送層について説明したものと同様である。これらの電荷輸送物質及びバインダー樹脂からなる電荷輸送媒体中に、さらに電荷発生物質が分散される。

【0095】

電荷発生物質は、積層型感光体の電荷発生層について説明したものと同様のものが使用できる。但し、単層型感光体の感光層の場合、電荷発生物質の粒子径を十分に小さくする必要がある。具体的には、通常 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下の範囲とする。

【0096】

単層型感光層内に分散される電荷発生物質の量は、少な過ぎると十分な感度が得られない一方で、多過ぎると帯電性の低下、感度の低下などの弊害があることから、単層型感光層全体に対して通常 0.5 重量%以上、好ましくは 1 重量%以上、また、通常 50 重量%以下、好ましくは 20 重量%以下の範囲で使用される。

【0097】

また、単層型感光層の膜厚は、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下の範囲である。

また、単層型感光層におけるバインダー樹脂と電荷発生物質との使用比率は、バインダー樹脂 100 重量部に対して電荷発生物質が通常 0.1 重量部以上、好ましくは 1 重量部以上、また、通常 30 重量部以下、好ましくは 10 重量部以下の範囲とする。

【0098】

(その他)

積層型感光体、単層型感光体ともに、感光層又はそれを構成する各層には、成膜性、可撓性、塗布性、耐汚染性、耐ガス性、耐光性などを向上させる目的で、周知の酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、電子吸引性化合物、レベリング剤、可視光遮光剤などの添加物を含有させても良い。

また、積層型感光体、単層型感光体ともに、上記手順により形成された感光層を最上層、即ち表面層としてもよいが、その上に更に別の層を設け、これを表面層としてもよい。

【0099】

例えば、感光層の損耗を防止したり、帯電器等から発生する放電生成物等による感光層の劣化を防止・軽減する目的で、保護層を設けても良い。

保護層は、導電性材料を適当なバインダー樹脂中に含有させて形成するか、特開平 9-190004 号、特開平 10-252377 号各公報に記載のトリフェニルアミン骨格等の電荷輸送能を有する化合物を用いた共重合体を用いることができる。

【0100】

保護層に用いる導電性材料としては、TPD(N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス

ー (m-トリル) ベンジジン) 等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化錫、酸化チタン、酸化錫-酸化アンチモン、酸化アルミ、酸化亜鉛等の金属酸化物などを用いることが可能であるが、これに限定されるものではない。

【0101】

保護層に用いるバインダー樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、シロキサン樹脂等の公知の樹脂を用いることができ、また、特開平9-190004号公報、特開平10-252377号公報に記載のようなトリフェニルアミン骨格等の電荷輸送能を有する骨格と上記樹脂の共重合体を用いることもできる。

【0102】

保護層の電気抵抗は、通常 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲とすることが望ましい。電気抵抗が前記範囲より高くなると、残留電位が上昇しカブリの多い画像となってしまう一方、前記範囲より低くなると、画像のボケ、解像度の低下が生じてしまう。また、保護層は像露光の際に照射される光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。

【0103】

また、感光体表面の摩擦抵抗や、摩耗を低減、トナーの感光体から転写ベルト、紙への転写効率を高める等の目的で、表面層にフッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂等、又はこれらの樹脂からなる粒子や無機化合物の粒子を、表面層に含有させても良い。或いは、これらの樹脂や粒子を含む層を新たに表面層として形成しても良い。

【0104】

<各層の形成方法>

これらの感光体を構成する各層は、含有させる物質を溶媒または分散媒に溶解又は分散させて得られた塗布液を、各層ごとに順次塗布・乾燥工程を繰り返すことにより形成される。この際用いる溶媒又は分散媒の種類や使用量は特に制限されないが、各層の目的や選択した溶媒・分散媒の性質を考慮して、塗布液の固形分濃度や粘度等の物性が所望の範囲となるように適宜調整するのが好ましい。

【0105】

例えば、単層型感光体、及び積層型感光体の電荷輸送層層の場合には、塗布液の固形分濃度を通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上、また、通常40重量%以下、好ましくは35重量%以下の範囲とする。また、塗布液の粘度を通常10cps以上、好ましくは50cps以上、また、通常500cps以下、好ましくは400cps以下の範囲とする。

【0106】

また、積層型感光体の電荷発生層の場合には、塗布液の固形分濃度は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、また、通常15重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲とする。また、塗布液の粘度は、通常0.01cps以上、好ましくは0.1cps以上、また、通常20cps以下、好ましくは10cps以下の範囲とする。

【0107】

さらに、塗布液の作製に用いられる溶媒又は分散媒に特に制限は無い。具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ギ酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素類、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン等の含窒素化合物類、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホ

キシド等の非プロトン性極性溶剤類等が挙げられる。また、これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び種類で併用してもよい。

【0108】

塗布液の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等が挙げられるが、他の公知のコーティング法を用いることも可能である。

【0109】

さらに、塗布液の乾燥は、室温における指触乾燥後、通常30℃以上、200℃以下の温度範囲で、1分から2時間の間、静止又は送風下で加熱乾燥させることが好ましい。また、加熱温度は一定であってもよく、乾燥時に温度を変更させながら加熱を行なっても良い。

【0110】

[3. 画像形成装置]

次に、本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置（本発明の画像形成装置）の実施の形態について、装置の要部構成を示す図66を用いて説明する。但し、実施の形態は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り任意に変形して実施することができる。

【0111】

図66に示すように、画像形成装置は、電子写真感光体1、帯電装置2、露光装置3及び現像装置4を備えて構成され、更に、必要に応じて転写装置5、クリーニング装置6及び定着装置7が設けられる。

【0112】

電子写真感光体1は、上述した本発明の電子写真感光体であれば特に制限はないが、図66ではその一例として、円筒状の導電性支持体の表面に上述した感光層を形成したドラム状の感光体を示している。この電子写真感光体1の外周面に沿って、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5及びクリーニング装置6がそれぞれ配置されている。

【0113】

帯電装置2は、電子写真感光体1を帯電させるもので、電子写真感光体1の表面を所定電位に均一帯電させる。帯電装置としては、コロトロンやスコロトロン等のコロナ帯電装置、電圧印加された直接帯電部材を感光体表面に接触させて帯電させる直接帯電装置（接触型帯電装置）帯電ブラシ等の接触型帯電装置などがよく用いられる。直接帯電手段の例としては、帯電ローラ、帯電ブラシ等の接触帯電器などが挙げられる。なお、図66では、帯電装置2の一例としてローラ型の帯電装置（帯電ローラ）を示している。直接帯電手段として、気中放電を伴う帯電、あるいは気中放電を伴わない注入帯電いずれも可能である。また、帯電時に印可する電圧としては、直流電圧だけの場合、及び直流に交流を重ねさせて用いることもできる。

【0114】

露光装置3は、電子写真感光体1に露光を行なって電子写真感光体1の感光面に静電潜像を形成することができるものであれば、その種類に特に制限はない。具体例としては、ハロゲンランプ、蛍光灯、半導体レーザーやHe-Neレーザー等のレーザー、LEDなどが挙げられる。また、感光体内部露光方式によって露光を行なうようにしてもよい。露光を行なう際の光は任意であるが、例えば波長が780nmの単色光、波長600nm～700nmのやや短波長寄りの単色光、波長380nm～500nmの短波長の単色光などで露光を行なえばよい。

【0115】

現像装置4は、その種類に特に制限はなく、カスケード現像、一成分絶縁トナー現像、一成分導電トナー現像、二成分磁気ブラシ現像などの乾式現像方式や、湿式現像方式などの任意の装置を用いることができる。図66では、現像装置4は、現像槽41、アジテータ42、供給ローラ43、現像ローラ44、及び、規制部材45からなり、現像槽41の

内部にトナーTを貯留している構成となっている。また、必要に応じ、トナーTを補給する補給装置(図示せず)を現像装置4に付帯させてもよい。この補給装置は、ボトル、カートリッジなどの容器からトナーTを補給することが可能に構成される。

【0116】

供給ローラ43は、導電性スポンジ等から形成される。現像ローラ44は、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケルなどの金属ロール、又はこうした金属ロールにシリコン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂などを被覆した樹脂ロールなどからなる。この現像ローラ44の表面には、必要に応じて、平滑加工や粗面加工を加えてもよい。

【0117】

現像ローラ44は、電子写真感光体1と供給ローラ43との間に配置され、電子写真感光体1及び供給ローラ43に各々当接している。供給ローラ43及び現像ローラ44は、回転駆動機構(図示せず)によって回転される。供給ローラ43は、貯留されているトナーTを担持して、現像ローラ44に供給する。現像ローラ44は、供給ローラ43によって供給されるトナーTを担持して、電子写真感光体1の表面に接触させる。

【0118】

規制部材45は、シリコン樹脂やウレタン樹脂などの樹脂ブレード、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、リン青銅などの金属ブレード、又はこうした金属ブレードに樹脂を被覆したブレード等により形成されている。この規制部材45は、現像ローラ44に当接し、ばね等によって現像ローラ44側に所定の力で押圧(一般的なブレード線圧は5～500g/cm)される。必要に応じて、この規制部材45に、トナーTとの摩擦帯電によりトナーTに帯電を付与する機能を具備させてもよい。

【0119】

アジテータ42は、回転駆動機構によってそれぞれ回転されており、トナーTを攪拌するとともに、トナーTを供給ローラ43側に搬送する。アジテータ42は、羽根形状、大きさ等を違えて複数設けてもよい。

【0120】

トナーとしては、粉碎トナーの他に、懸濁造粒、懸濁重合、乳化重合凝集法等のケミカルトナーを用いることができる。特に、ケミカルトナーの場合には、4～8 μ m程度の小粒径のものが用いられ、形状も球形に近いものから、ポテト状、ラグビーボール状等の球形から外れたものも使用することができる。重合トナーは、帯電均一性、転写性に優れ、高画質化には好適に用いられる。

【0121】

トナーTの種類は任意であり、粉状トナーのほか、懸濁造粒、懸濁重合、乳化重合凝集法等のケミカルトナーを用いることができる。ケミカルトナーの場合には、4～8 μ m程度の小粒径のものが好ましく、また、トナー粒子の形状も、球形に近いものから、球形から外れたポテト状のものまで、様々な形状のものを使用することができる。特に重合トナーは、帯電均一性、転写性に優れ、高画質化に好適に用いられる。

【0122】

転写装置5は、その種類に特に制限はなく、コロナ転写、ローラ転写、ベルト転写などの静電転写法、圧力転写法、粘着転写法など、任意の方式を用いた装置を使用することができる。ここでは、転写装置5が電子写真感光体1に対向して配置された転写チャージャー、転写ローラ、転写ベルト等から構成されるものとする。この転写装置5は、トナーTの帯電電位とは逆極性で所定電圧値(転写電圧)を印加し、電子写真感光体1に形成されたトナー像を記録紙(用紙、媒体)Pに転写するものである。

【0123】

クリーニング装置6について特に制限はなく、ブラシクリーナー、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナーなど、任意のクリーニング装置を用いることができる。クリーニング装置6は、感光体1に付着している残留トナーをクリーニング部材で掻き落とし、残留トナーを回収するものである。なお、残留トナーが少ないか、ほとんど無い場合、クリーニング装置6は無くてもかまわない。

【0124】

定着装置7は、上部定着部材（定着ローラ）71及び下部定着部材（定着ローラ）72から構成され、定着部材71又は72の内部には加熱装置73が備えられている。なお、図66では、上部定着部材71の内部に加熱装置73が備えられた例を示す。上部及び下部の各定着部材71、72は、ステンレス、アルミニウムなどの金属素管にシリコンゴムを被覆した定着ロール、更にテフロン（登録商標）樹脂で被覆した定着ロール、定着シートなどが公知の熱定着部材を使用することができる。更に、各定着部材71、72は、離型性を向上させる為にシリコンオイル等の離型剤を供給する構成としてもよく、バネ等により互いに強制的に圧力を加える構成としてもよい。

【0125】

記録紙P上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材71と下部定着部材72との間を通過する際、トナーが熔融状態まで熱加熱され、通過後冷却されて記録紙P上にトナーが定着される。

なお、定着装置についてもその種類に特に限定はなく、ここで用いたものをはじめ、熱ローラ定着、フラッシュ定着、オープン定着、圧力定着など、任意の方式による定着装置を設けることができる。

【0126】

以上のように構成された電子写真装置では、次のようにして画像の記録が行なわれる。即ち、まず感光体1の表面（感光面）が、帯電装置2によって所定の電位（例えば-600V）に帯電される。この際、直流電圧により帯電させても良く、直流電圧に交流電圧を重ねさせて帯電させてもよい。

【0127】

続いて、帯電された感光体1の感光面を、記録すべき画像に応じて露光装置3により露光し、感光面に静電潜像を形成する。そして、その感光体1の感光面に形成された静電潜像の現像を、現像装置4で行なう。

【0128】

現像装置4は、供給ローラ43により供給されるトナーTを、規制部材（現像ブレード）45により薄層化するとともに、所定の極性（ここでは感光体1の帯電電位と同極性であり、負極性）に摩擦帯電させ、現像ローラ44に担持しながら搬送して、感光体1の表面に接触させる。

【0129】

現像ローラ44に担持された帯電トナーTが感光体1の表面に接触すると、静電潜像に対応するトナー像が感光体1の感光面に形成される。そしてこのトナー像は、転写装置5によって記録紙Pに転写される。この後、転写されずに感光体1の感光面に残留しているトナーが、クリーニング装置6で除去される。

トナー像の記録紙P上への転写後、定着装置7を通過させてトナー像を記録紙P上へ熱定着することで、最終的な画像が得られる。

【0130】

なお、画像形成装置は、上述した構成に加え、例えば除電工程を行なうことができる構成としても良い。除電工程は、電子写真感光体に露光を行なうことで電子写真感光体の除電を行なう工程であり、除電装置としては、蛍光灯、LED等が使用される。また除電工程で用いる光は、強度としては露光光の3倍以上の露光エネルギーを有する光である場合が多い。

【0131】

また、画像形成装置は更に変形して構成してもよく、例えば、前露光工程、補助帯電工程などの工程を行なうことができる構成としたり、オフセット印刷を行なう構成としたり、更には複数種のトナーを用いたフルカラータンデム方式の構成としてもよい。

【0132】

なお、電子写真感光体1を、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5、クリーニング装置6、及び定着装置7のうち1つ又は2つ以上と組み合わせて、一体型のカー

トリッジ（以下適宜「電子写真感光体カートリッジ」という）として構成し、この電子写真感光体カートリッジを複写機やレーザービームプリンタ等の電子写真装置本体に対して着脱可能な構成にしてもよい。この場合、例えば電子写真感光体1やその他の部材が劣化した場合に、この電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体から取り外し、別の新しい電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体に装着することにより、画像形成装置の保守・管理が容易となる。

【実施例】

【0133】

以下に挙げる実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例は本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明の趣旨に反しない限り本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、合成例、実施例中「部」とあるは「重量部」を示す。

【0134】

I. フタロシアニン化合物の合成

<合成例1（ α 型オキシチタニルフタロシアニン結晶の合成）>

特開昭61-239248号公報中の「I. チタニルフタロシアニンの製造」に記載されている方法と同様の操作を行なうことにより、 α 型オキシチタニルフタロシアニンを得た。得られた α 型オキシチタニルフタロシアニンの粉末X線回折図を図1に示す。

【0135】

<合成例2（クロロガリウムフタロシアニン結晶の合成）>

特開平6-73303号公報中の実施例1と同様の操作を行なうことにより、クロロガリウムフタロシアニンを得た。得られたクロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図を図2に示す。

【0136】

<合成例3（クロロインジウムフタロシアニン結晶の合成）>

オルトフタロニトリル50部、三塩化インジウム23.7部を α -クロロナフタレン250部中に添加し、200℃で13時間反応させた後、生成物を熱時濾過し、N-メチルピロリドン、メタノール、トルエン、水で洗浄した。次いで得られた湿ケーキを乾燥させることによりクロロインジウムフタロシアニンを27部得た（収率42%）。得られたクロロインジウムフタロシアニンの粉末X線回折図を図3に示す。

【0137】

<合成例4（テトラフルオロオキシチタニルフタロシアニン結晶の合成）>

4-フルオロフタロニトリル17.5部及び四塩化チタン6部を α -クロロナフタレン130部中に添加し、200℃において4時間反応させた後、生成物を熱時濾過し、N-メチルピロリドン、メタノール、トルエン、水で洗浄した。次いで、得られた湿ケーキを乾燥させることによりテトラフルオロオキシチタニルフタロシアニン結晶を8.0部得た（収率40%）。得られたテトラフルオロオキシチタニルフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図4に示す。

【0138】

<合成例5（テトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン結晶の合成）>

4-フルオロフタロニトリル26.7部及び三塩化ガリウム7.5部を α -クロロナフタレン100部中に添加し、210℃において8.5時間反応させた後、生成物を熱時濾過し、N-メチルピロリドン、メタノール、トルエン、水で洗浄した。次いで、得られた湿ケーキを乾燥させることによりテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン結晶を19.2部得た（収率61%）。得られたテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図5に示す。

【0139】

<合成例6（テトラフルオロクロロインジウムフタロシアニン結晶の合成）>

4-フルオロフタロニトリル22.6部及び三塩化インジウム8部を α -クロロナフタレン70部中に添加し、200℃において11時間反応させた後、生成物を熱時濾過し、

N-メチルピロリドン、メタノール、トルエン、水で洗浄した。次いで、得られた湿ケーキを乾燥させることによりテトラフルオロクロロインジウムフタロシアニン結晶を14.2部得た(収率59%)。得られたテトラフルオロクロロインジウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図6に示す。

【0140】

<合成例7(β型オキシチタニルフタロシアニン結晶の合成)>

特開昭62-67094号公報中の製造例1と同様の操作を行なうことにより、β型オキシチタニルフタロシアニンを得た。得られたβ型オキシチタニルフタロシアニンの粉末X線回折図を図7に示す。

【0141】

II. フタロシアニン組成物の製造

以下に説明する製造方法によって、本発明の実施例としてのフタロシアニン組成物46種(製造例1~46)と、比較例としてのフタロシアニン組成物12種(比較製造例1~12)とを製造した。なお、以下の製造方法の説明で用いた合成例番号A, B、各処理時間L, M, N、重量部W, X, Y、及び容量Z、並びに、各製造時に得られた粉末X線回折図の番号は、製造例については表1及び表2、比較製造例については表3中に示した。なお、表1~3中において、THFはテトラヒドロフランを表し、NMPはN-メチルピロリドンを表し、MEKはメチルエチルケトンを表し、DMFはジメチルホルムアミドを表す。

【0142】

合成例Aで得られたフタロシアニン結晶(製造例1~46では、無置換フタロシアニン結晶)W部と、合成例Bで得られたフタロシアニン結晶(製造例1~46では、ハロゲン置換フタロシアニン結晶)X部とを、φ0.4~0.6mmガラスビーズY部と共にポリビン中に充填し、染料分散試験器(ペイントシェーカー)でL時間摩砕処理した(機械的微細化工程)。得られたガラスビーズ及びフタロシアニン組成物の混合物を、室温下、溶媒C(ZmL)中でφ0.4~0.6mmガラスビーズと共にM時間攪拌した。攪拌後、組成物をガラスビーズから分離し、さらに組成物を有機溶剤中でN時間攪拌後、濾別し、乾燥することにより目的であるフタロシアニン組成物を得た。また、得られたフタロシアニン組成物それぞれについて、X線回折スペクトルを測定した(図8~図65参照)。X線回折スペクトルの測定条件は、以下のとおりである。

粉体X線回折装置	: PANalytical PW1700
X線管球	: Cu
走査軸	: $\theta / 2\theta$
測定範囲	: $3.0^{\circ} \sim 40.0^{\circ}$
走査速度	: $3.0^{\circ} / \text{分}$

【0143】

【表1】

製造例 番号	無置換 フタロシアニン		ハロゲン置換 フタロシアニン		使用溶媒		ガラス ビーズ	処理時間 L(時間)	攪拌 時間 M (時間)	攪拌 時間 N (時間)	X線 回折図
	合成例 番号A	使用量 W(部)	合成例 番号B	使用量 X(部)	溶媒名C	使用量 Z(ml)	使用量 Y(部)				
1	合成例 1	1.5	合成例5	1.5	THF	200	170	20	1	2	8
2	合成例 1	2.4	合成例5	1.6	THF	200	170	20	1	2	9
3	合成例 1	3.75	合成例5	1.25	水	300	170	20	2	0	10
4	合成例 1	3.75	合成例5	1.25	水	300	170	40	2	0	11
5	合成例 1	3.75	合成例5	1.25	水	300	170	60	2	0	12
6	合成例 1	7.5	合成例5	2.5	トルエン	300	170	20	2	3	13
7	合成例 1	7.5	合成例5	2.5	THF	300	170	20	2	3	14
8	合成例 1	7.5	合成例5	2.5	ヘプタン	300	170	20	2	3	15
9	合成例 1	7.5	合成例5	2.5	水/THF	100/200	170	20	1	2	16
10	合成例 7	3	合成例5	1	THF	100	34	20	1	3	17
11	合成例 7	3	合成例5	1	NMP	100	34	20	1	3	18
12	合成例 1	8.75	合成例5	1.25	トルエン	300	170	20	2	3	19
13	合成例 1	8.75	合成例5	1.25	THF	300	170	20	2	3	20
14	合成例 1	8.75	合成例5	1.25	ヘプタン	300	170	20	2	3	21
15	合成例 1	8.75	合成例5	1.25	水/トル エン	90/300	170	20	0.25	2.5	22
16	合成例 1	9.5	合成例5	0.5	トルエン	300	170	20	2	3	23
17	合成例 1	9.5	合成例5	0.5	THF	300	170	20	2	3	24
18	合成例 1	9.5	合成例5	0.5	ヘプタン	300	170	20	2	3	25
19	合成例 1	9.5	合成例5	0.5	水/トル エン	90/300	170	20	0.25	2.5	26
20	合成例 1	7.5	合成例6	2.5	塩化メチ レン	300	170	20	1	3	27
21	合成例 1	7.5	合成例6	2.5	トルエン	300	170	20	1	3	28
22	合成例 1	7.5	合成例6	2.5	MEK	300	170	20	1	3	29
23	合成例 1	7.5	合成例6	2.5	THF	300	170	20	1	3	30
24	合成例 1	7.5	合成例6	2.5	DMF	300	170	20	1	3	31
25	合成例 1	7.5	合成例6	2.5	メタノール	300	170	20	1	3	32

【0144】

【表 2】

製造例 番号	無置換 フタロシアン		ハロゲン置換 フタロシアン		使用溶媒		ガラス ビーズ	処理時間 L(時間)	攪拌 時間 M (時間)	攪拌 時間 N (時間)	X 線 回折図
	合成例 番号A	使用量 W(部)	合成例 番号B	使用量 X(部)	溶媒名C	使用量 Z(ml)	使用量 Y(部)				
26	合成例 1	8.75	合成例6	1.25	塩化メチ レン	300	170	20	1	3	33
27	合成例 1	8.75	合成例6	1.25	トルエン	300	170	20	1	3	34
28	合成例 1	8.75	合成例6	1.25	MEK	300	170	20	1	3	35
29	合成例 1	8.75	合成例6	1.25	THF	300	170	20	1	3	36
30	合成例 1	8.75	合成例6	1.25	DMF	300	170	20	1	3	37
31	合成例 1	8.75	合成例6	1.25	メタノール	300	170	20	1	3	38
32	合成例 1	9.5	合成例6	0.5	塩化メチ レン	300	170	20	1	3	39
33	合成例 1	9.5	合成例6	0.5	MEK	300	170	20	1	3	40
34	合成例 1	9.5	合成例6	0.5	THF	300	170	20	1	3	41
35	合成例 1	9.5	合成例6	0.5	DMF	300	170	20	1	3	42
36	合成例 1	9.5	合成例6	0.5	メタノール	300	170	20	1	3	43
37	合成例 2	3	合成例4	1	THF	300	170	20	1	6	44
38	合成例 2	3	合成例4	1	MEK	300	170	20	1	5	45
39	合成例 2	3	合成例6	1	THF	300	170	20	1	4	46
40	合成例 2	3	合成例6	1	MEK	300	170	20	1	4	47
41	合成例 3	2.25	合成例4	0.75	トルエン	200	34	20	2	1	48
42	合成例 3	2.25	合成例4	0.75	MEK	200	34	20	2	1	49
43	合成例 2	3	合成例5	1	THF	300	170	20	1	6	50
44	合成例 2	3	合成例5	1	トルエン	300	170	20	1	6	51
45	合成例 3	3	合成例6	1	THF	250	170	20	1	2	52
46	合成例 3	3	合成例6	1	トルエン	250	170	20	1	2	53

【0145】

【表3】

比較 製造例 番号	フタロシアニン結晶		フタロシアニン結晶		使用溶媒		ガラスビ ーズ 使用量 Y(部)	処理時 間 L (時間)	撈拌 時間 M (時間)	撈拌 時間 N (時間)	X線 回折図
	合成例 番号A	使用量 W(部)	合成例 番号B	使用量 X(部)	溶媒名C	使用量 Z(ml)					
1	合成例 7	5	-	-	NMP	300	170	20	1	2	54
2	合成例 1	5	-	-	n-ブタノ ール	300	170	20	1	2	55
3	合成例 2	10	-	-	MEK	500	170	20	1.5	6	56
4	合成例 3	3	-	-	トルエン	150	34	20	2	1	57
5	-	-	合成例4	2	THF	200	34	20	2	1	58
6	-	-	合成例5	3	MEK	200	170	20	1	5	59
7	-	-	合成例6	3	トルエン	200	170	20	1.5	1	60
8	合成例 1	3	合成例2	1	THF	300	170	20	4	0	61
9	合成例 1	3	合成例3	1	THF	300	170	20	4	0	62
10	合成例 2	3	合成例1	1	THF	300	170	20	4	0	63
11	合成例 2	3	合成例3	1	THF	300	170	20	4	0	64
12	合成例 3	3	合成例1	1	THF	300	170	20	4	0	65

【0146】

III. 電子写真感光体特性評価

<実施例1>

二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム（厚み $75\mu\text{m}$ ）の表面にアルミニウム蒸着膜（厚み 70nm ）を形成した導電性支持体を用い、その支持体の蒸着層上に、以下の下引き層用分散液をバーコーターにより、乾燥後の膜厚が $1.25\mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥させ下引き層を形成した。

【0147】

平均一次粒子径 40nm のルチル型酸化チタン（石原産業社製「TTO55N」）と該酸化チタンに対して3重量%のメチルジメトキシシランとをボールミルにて混合して得られたスラリーを乾燥後、更にメタノールで洗浄、乾燥して得られた疎水性処理酸化チタンを、メタノール／1-プロパノールの混合溶媒中でボールミルにより分散させることにより、疎水化処理酸化チタンの分散スラリーを調整した。その分散スラリーと、メタノール／1-プロパノール／トルエン（重量比7／1／2）の混合溶媒と、ε-カプロラクタム／ビス（4-アミノ-3-メチルフェニル）メタン／ヘキサメチレンジアミン／デカメチレンジカルボン酸／オクタデカメチレンジカルボン酸（組成モル%75／9.5／3／9.5／3）からなる共重合ポリアミドのペレットとを加熱しながら撈拌、混合してポリアミドペレットを溶解させた後、超音波分散処理を行ない、疎水性処理酸化チタン／共重合ポリアミドを重量比3／1で含有する固形分濃度18.0%の分散液を作製した。

【0148】

別に、製造例1で得た電荷発生物質としてのフタロシアニン組成物4部に、4-メチル-4-メトキシベンタノン-2を30部と、1,2-ジメトキシエタン270部とを加え、サンドグラインドミルで2時間粉碎し、微粒子化処理を行なった。その後、バインダー樹脂としてのポリビニルブチラール（電気化学工業社製「デンカブチラール #6000C」）1部及び、フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイト社製「PKHH」）の1部を加えて、さらに1時間サンドグラインドミルで1時間粉碎し、電荷発生層用塗布液を調整した。この電荷発生層用塗布液を、前記導電性支持体上の下引き層上に、バーコーターによ

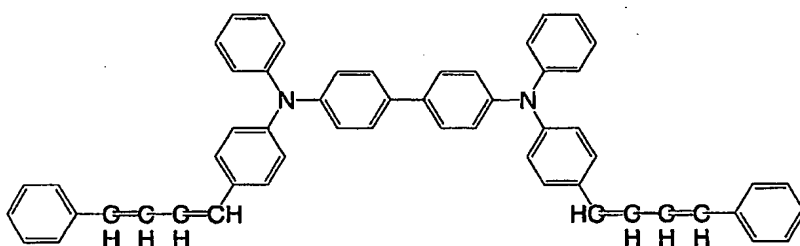
り、乾燥後の膜厚が $0.4\mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥させて電荷発生層を形成した。

【0149】

別に、下記構造式(5)で示される化合物50重量部を電荷輸送物質として用い、また、下記構造式(6)に示す2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパンを芳香族ジオール成分とする繰り返し単位51モル%と、構造式(7)に示す1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンを芳香族ジオール成分とする繰り返し単位49モル%とからなり、p-tert-ブチルフェノールに由来する末端構造を有するポリカーボネート樹脂100重量部をバインダー樹脂として用い、また、シリコンオイル0.03重量部をレベリング剤として用い、これら電荷輸送物質、バインダー樹脂及びレベリング剤をテトラヒドロフラン/トルエン(重量比8/2)混合溶媒640重量部に溶解させて電荷輸送層用塗布液を調整した。この電荷輸送層用塗布液を、フィルムアプリケーションにより、前記電荷発生層上に乾燥後の膜厚が $25\mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成して、積層型の電子写真感光体を作製した。

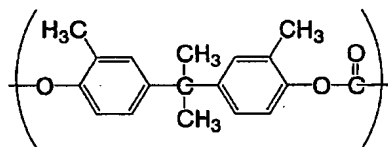
【0150】

【化11】



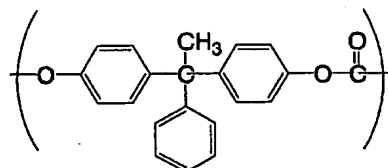
構造式(5)

【化12】



構造式(6)

【化13】



構造式(7)

【0151】

得られた感光体電子写真特性を、感光体評価装置(シンシアー55、ジェンテック社製)を用いて、スタティック方式で測定した。

まず、暗所でスコロトン帯電器により、電子写真感光体を表面電位が、約 700V になるよう放電を行ない、一定速度(125mm/sec)で電子写真感光体を通過して帯電させ、その帯電圧を測定し、初期帯電圧 V_0 ($-V$)を求めた。その後、2.5秒間放置したときの電位低下 DD (V)を測定した。次に、強度 $0.1\mu\text{W/cm}^2$ の 780nm 単色光を照射し、感光体表面電位が、 -550V から -275V になるまでに要した半減露光エネルギー $E_{1/2}$ ($\mu\text{J/cm}^2$)と、照射10秒後の残留電位 V_r ($-V$)とを求めた。その結果を表4に示した。

【0152】

<実施例 2～46>

電荷発生物質として、製造例 1 で得たフタロシアニン組成物の代わりに製造例 2～46 それぞれで得たフタロシアニン組成物を用いたほかは、実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製し、初期帯電圧 V_0 (−V)、電位低下 DD (V)、半減露光エネルギー $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$) 及び残留電位 V_r (−V) を求めた。結果を表 4～10 に示す

【0153】

<比較例 1～12>

電荷発生物質として、製造例 1 で得たフタロシアニン組成物の代わりに比較製造例 1～12 それぞれで得たフタロシアニン組成物を用いたほかは、実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製し、初期帯電圧 V_0 (−V)、電位低下 DD (V)、半減露光エネルギー $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$) 及び残留電位 V_r (−V) を求めた。結果を表 4～10 に示す。

【0154】

表 4 は、 α 型又は β 型のチタニルフタロシアニン (合成例 1, 7) とテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン (合成例 5) とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表 4】

	フタロシアニン組成物 に対応した製造例	初期帯電圧 V_0 (−V)	電位低下 DD (V)	半減露光エネルギー $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$)	残留電位 V_r (−V)
実施例 1	製造例 1	727	60	0.151	13
実施例 2	製造例 2	690	85	0.117	10
実施例 3	製造例 3	678	96	0.138	17
実施例 4	製造例 4	672	93	0.151	15
実施例 5	製造例 5	672	93	0.184	9
実施例 6	製造例 6	683	100	0.132	11
実施例 7	製造例 7	690	95	0.135	9
実施例 8	製造例 8	686	101	0.138	9
実施例 9	製造例 9	665	107	0.117	10
実施例 10	製造例 10	642	75	0.147	11
実施例 11	製造例 11	706	100	0.161	22
実施例 12	製造例 12	669	98	0.172	8
実施例 13	製造例 13	701	83	0.2	4
実施例 14	製造例 14	688	93	0.185	9
実施例 15	製造例 15	682	93	0.171	6
実施例 16	製造例 16	679	94	0.238	8
実施例 17	製造例 17	680	91	0.226	7
実施例 18	製造例 18	676	99	0.178	9
実施例 19	製造例 19	675	91	0.203	6
比較例 1	比較製造例 1	676	98	0.286	12
比較例 2	比較製造例 2	684	96	0.287	15
比較例 3	比較製造例 3	675	99	0.293	3
比較例 6	比較製造例 6	695	45	0.413	2
比較例 8	比較製造例 8	727	121	0.247	9

【0155】

表 5 は、 α 型チタニルフタロシアニン (合成例 1) とテトラフルオロクロロインジウムフタロシアニン (合成例 6) とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表 5】

	フタロシアニン組成物 に対応した製造例	初期帯電圧 V0(-V)	電位低下 DD(V)	半減露光エネルギー E _{1/2} (μ J/cm ²)	残留電位 Vr(-V)
実施例 20	製造例 20	692	104	0.111	11
実施例 21	製造例 21	699	105	0.122	13
実施例 22	製造例 22	726	138	0.11	16
実施例 23	製造例 23	706	112	0.122	9
実施例 24	製造例 24	655	190	0.102	16
実施例 25	製造例 25	695	167	0.113	21
実施例 26	製造例 26	694	105	0.126	15
実施例 27	製造例 27	648	79	0.144	13
実施例 28	製造例 28	708	150	0.118	11
実施例 29	製造例 29	708	102	0.132	14
実施例 30	製造例 30	634	189	0.108	15
実施例 31	製造例 31	674	178	0.113	17
実施例 32	製造例 32	714	118	0.157	13
実施例 33	製造例 33	702	96	0.146	9
実施例 34	製造例 34	696	85	0.16	11
実施例 35	製造例 35	702	96	0.146	9
実施例 36	製造例 36	674	178	0.113	17
比較例 1	比較製造例 1	676	98	0.286	12
比較例 2	比較製造例 2	684	96	0.287	15
比較例 4	比較製造例 4	704	140	0.347	20
比較例 7	比較製造例 7	697	98	0.362	3
比較例 9	比較製造例 9	636	74	0.293	9

【0156】

表 6 は、クロロガリウムフタロシアニン（合成例 2）とテトラフルオロオキシチタニル
フタロシアニン（合成例 4）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対
応する比較例の結果を示すものである。

【表 6】

	フタロシアニン組成物 に対応した製造例	初期帯電圧 V0(-V)	電位低下 DD(V)	半減露光エネルギー E _{1/2} (μ J/cm ²)	残留電位 Vr(-V)
実施例 37	製造例 37	677	106	0.155	3
実施例 38	製造例 38	716	142	0.178	5
比較例 2	比較製造例 2	684	96	0.287	15
比較例 3	比較製造例 3	675	99	0.293	3
比較例 5	比較製造例 5	686	92	0.435	7
比較例 10	比較製造例 10	672	162	0.27	13

【0157】

表 7 は、クロロガリウムフタロシアニン（合成例 2）とテトラフルオロクロロインジウ
ムフタロシアニン（合成例 6）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対
応する比較例の結果を示すものである。

【表7】

	フタロシアニン組成物 に対応した製造例	初期帯電圧 V0(-V)	電位低下 DD(V)	半減露光エネルギー E _{1/2} (μ J/cm ²)	残留電位 Vr(-V)
実施例 39	製造例 39	702	89	0.195	7
実施例 40	製造例 40	689	94	0.181	7
比較例 3	比較製造例 3	675	99	0.293	3
比較例 4	比較製造例 4	704	140	0.347	20
比較例 7	比較製造例 7	697	98	0.362	3
比較例 11	比較製造例 11	684	96	0.275	7

【0158】

表8は、クロロインジウムフタロシアニン（合成例3）と、テトラフルオロオキシチタニルフタロシアニン（合成例4）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表8】

	フタロシアニン組成物 に対応した製造例	初期帯電圧 V0(-V)	電位低下 DD(V)	半減露光エネルギー E _{1/2} (μ J/cm ²)	残留電位 Vr(-V)
実施例 41	製造例 41	737	127	0.285	11
実施例 42	製造例 42	708	132	0.253	14
比較例 2	比較製造例 2	684	96	0.287	15
比較例 4	比較製造例 4	704	140	0.347	20
比較例 5	比較製造例 5	686	92	0.435	7
比較例 12	比較製造例 12	668	108	0.352	14

【0159】

表9は、クロロガリウムフタロシアニン（合成例2）とテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン（合成例5）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表9】

	フタロシアニン組成物 に対応した製造例	初期帯電圧 V0(-V)	電位低下 DD(V)	半減露光エネルギー E _{1/2} (μ J/cm ²)	残留電位 Vr(-V)
実施例 43	製造例 43	673	95	0.132	6
実施例 44	製造例 44	691	86	0.154	2
比較例 3	比較製造例 3	675	99	0.293	3
比較例 6	比較製造例 6	695	45	0.413	2

【0160】

表10は、クロロインジウムフタロシアニン（合成例3）とテトラフルオロクロロインジウムフタロシアニン（合成例6）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表10】

	フタロシアニン組成物 に対応した製造例	初期帯電圧 V0(-V)	電位低下 DD(V)	半減露光エネルギー E _{1/2} (μ J/cm ²)	残留電位 Vr(-V)
実施例 45	製造例 45	677	89	0.25	4
実施例 46	製造例 46	680	91	0.286	7
比較例 4	比較製造例 4	704	140	0.347	20
比較例 7	比較製造例 7	697	98	0.362	3

【0161】

表4～10の結果から分かるように、実施例1～46のフタロシアニン組成物は、比較

例 1～12 のフタロシアニン結晶及びフタロシアニン組成物よりも、優れた光減衰特性を有することが明らかとなった。以上から、本発明のフタロシアニン組成物は、電子写真感光体の電荷発生物質として用いた場合に、優れた電子写真感光体特性を発揮することが確認された。

【0162】

IV. 環境依存性評価

<実施例 47>

実施例 2 で得られた電子写真感光体を、温度 25℃、湿度 50% の環境条件下、電子写真学会標準に従って作製された電子写真特性評価装置（「統電子写真技術の基礎と応用」、（電子写真学会編、コロナ社発行、第 404～405 頁記載））に装着し、電子写真感光体の初期表面電位が -700V となるように帯電させ、ハロゲンランプの光を干渉フィルターで 780nm の単色光とした光を露光光とし、660nm の LED 光を除電光として用いて、帯電、露光、電位測定、除電のサイクルによる電気特性の評価を行なった。その際、表面電位が -350V となるのに要する露光光の照射エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) を感度 (25℃/50%) として測定した。

【0163】

その後、環境条件を温度 5℃、湿度 10% に変更し、再度上記測定方法と同様の測定を行なうことにより、環境条件変更後の感度 (5℃/10%) を得た。そして、感光体使用環境における感度変動率 (%) を、下記数式 (8) で算出した。感度 (25℃/50%)、環境条件変更後の感度 (5℃/10%)、及び、感度変動率 (%) の値を表 11 に示す。

感度変動率 (%) = 感度 (25℃/50%) / 感度 (5℃/10%) × 100 ……
数式 (8)

【0164】

<実施例 48～58>

実施例 2 で得た電子写真感光体の代わりに、実施例 6、10、11、12、16、23、37、40、41、43 及び 45 でそれぞれ得た電子写真感光体を用いたほかは、実施例 47 と同様にして感度 (25℃/50%)、環境条件変更後の感度 (5℃/10%)、及び感度変動率 (%) の値を測定した。結果を表 11～18 に示す。

【0165】

<比較例 13～19>

実施例 2 で得た電子写真感光体の代わりに、比較例 3、4、8、9、10、11 及び 12 でそれぞれ得た電子写真感光体を用いたほかは、実施例 47 と同様にして感度 (25℃/50%)、環境条件変更後の感度 (5℃/10%)、及び感度変動率 (%) の値を測定した。結果を表 11～18 に示す。

【0166】

表 11 は、 α 型チタニルフタロシアニン（合成例 1）とテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン（合成例 5）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表 11】

	使用した感光体に対応した実施例	感度 (25℃/50%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度 (5℃/10%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度変動率 (%)
実施例 47	実施例 2	0.174	0.201	86.6
実施例 48	実施例 6	0.177	0.19	93.2
実施例 49	実施例 12	0.26	0.288	90.3
実施例 50	実施例 16	0.265	0.301	88
比較例 13	比較例 8	0.368	0.441	83.4

【0167】

表12は、 α 型チタニルフタロシアニン（合成例7）とテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン（合成例5）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例の結果を示すものである。

【表12】

	使用した感光体に対応した実施例	感度(25°C/50%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度(5°C/10%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度変動率 (%)
実施例 51	実施例 10	0.209	0.238	87.8
実施例 52	実施例 11	0.212	0.266	79.7

【0168】

表13は、 α 型チタニルフタロシアニン（合成例1）とテトラフルオロクロロインジウムフタロシアニン（合成例6）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表13】

	使用した感光体に対応した実施例	感度(25°C/50%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度(5°C/10%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度変動率 (%)
実施例 53	実施例 23	0.162	0.18	90
比較例 14	比較例 9	0.507	0.597	84.9

【0169】

表14は、クロロガリウムフタロシアニン（合成例2）とテトラフルオロオキシチタニルフタロシアニン（合成例4）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表14】

	使用した感光体に対応した実施例	感度(25°C/50%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度(5°C/10%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度変動率 (%)
実施例 54	実施例 37	0.191	0.217	88
比較例 15	比較例 10	0.382	0.446	85.7

【0170】

表15は、クロロガリウムフタロシアニン（合成例2）とテトラフルオロクロロインジウムフタロシアニン（合成例6）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表15】

	使用した感光体に対応した実施例	感度(25°C/50%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度(5°C/10%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度変動率 (%)
実施例 55	実施例 40	0.195	0.219	89
比較例 16	比較例 11	0.444	0.508	87.4

【0171】

表16は、クロロインジウムフタロシアニン（合成例3）と、テトラフルオロオキシチ

タニルフタロシアニン（合成例 4）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表 16】

	使用した感光体に対応した実施例	感度 (25°C/50%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度 (5°C/10%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度変動率 (%)
実施例 56	実施例 41	0.339	0.402	84.3
比較例 17	比較例 12	0.52	0.627	82.9

【0172】

表 17 は、クロロガリウムフタロシアニン（合成例 2）とテトラフルオロクロロガリウムフタロシアニン（合成例 5）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表 17】

	使用した感光体に対応した実施例	感度 (25°C/50%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度 (5°C/10%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度変動率 (%)
実施例 57	実施例 43	0.186	0.208	89.4
比較例 18	比較例 3	0.383	0.457	83.8

【0173】

表 18 は、クロロインジウムフタロシアニン（合成例 3）とテトラフルオロクロロインジウムフタロシアニン（合成例 6）とを含有する電子写真感光体を作製した実施例と、それに対応する比較例の結果を示すものである。

【表 18】

	使用した感光体に対応した実施例	感度 (25°C/50%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度 (5°C/10%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	感度変動率 (%)
実施例 58	実施例 45	0.269	0.316	85.1
比較例 19	比較例 4	0.476	0.577	82.5

【0174】

表 11～18 の結果から、実施例 2、6、10、11、12、16、23、37、40、41、43 及び 45 で作製した電子写真感光体が、比較例 4、8、9、10、11 及び 12 で作製した電子写真感光体よりも、使用環境の変動に対して非常に安定した感度を示すことが明らかとなった。したがって、本発明のフタロシアニン組成物が従来のフタロシアニン組成物よりも環境依存性が小さいことが確認された。

【0175】

以上、上述した実施例の結果から、その本発明のフタロシアニン組成物は優れた光減衰特性を有し、これらフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体は環境依存特性が優れていることが明らかとなった。

なお、本発明のフタロシアニン組成物は、環境に対して負荷をかけることなく供給できることもその利点のうちの一つである。

【産業上の利用可能性】

【0176】

本発明は、電機写真感光体を必要とする任意の分野で実施することができ、例えば複写機、プリンター、印刷機などに用いて好適である。

【図面の簡単な説明】

【0177】

【図1】合成例1で製造した α 型オキシチタニルフタロシアン結晶の粉末X線回折図である。

【図2】合成例2で製造したクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図である。

【図3】合成例3で製造したクロロインジウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図である。

【図4】合成例4で製造したテトラフルオロオキシチタニルフタロシアン結晶の粉末X線回折図である。

【図5】合成例5で製造したテトラフルオロクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図である。

【図6】合成例6で製造したテトラフルオロクロロインジウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図である。

【図7】合成例7で製造した β 型オキシチタニルフタロシアン結晶の粉末X線回折図である。

【図8】実施例1で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図9】実施例2で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図10】実施例3で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図11】実施例4で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図12】実施例5で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図13】実施例6で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図14】実施例7で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図15】実施例8で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図16】実施例9で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図17】実施例10で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図18】実施例11で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図19】実施例12で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図20】実施例13で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図21】実施例14で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図22】実施例15で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図23】実施例16で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図24】実施例17で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図25】実施例18で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図26】実施例19で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図27】実施例20で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図28】実施例21で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図29】実施例22で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図30】実施例23で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図31】実施例24で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図32】実施例25で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図33】実施例26で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図34】実施例27で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図35】実施例28で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図36】実施例29で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図37】実施例30で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図38】実施例31で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図39】実施例32で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図40】実施例33で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

【図41】実施例34で製造したフタロシアン組成物の粉末X線回折図である。

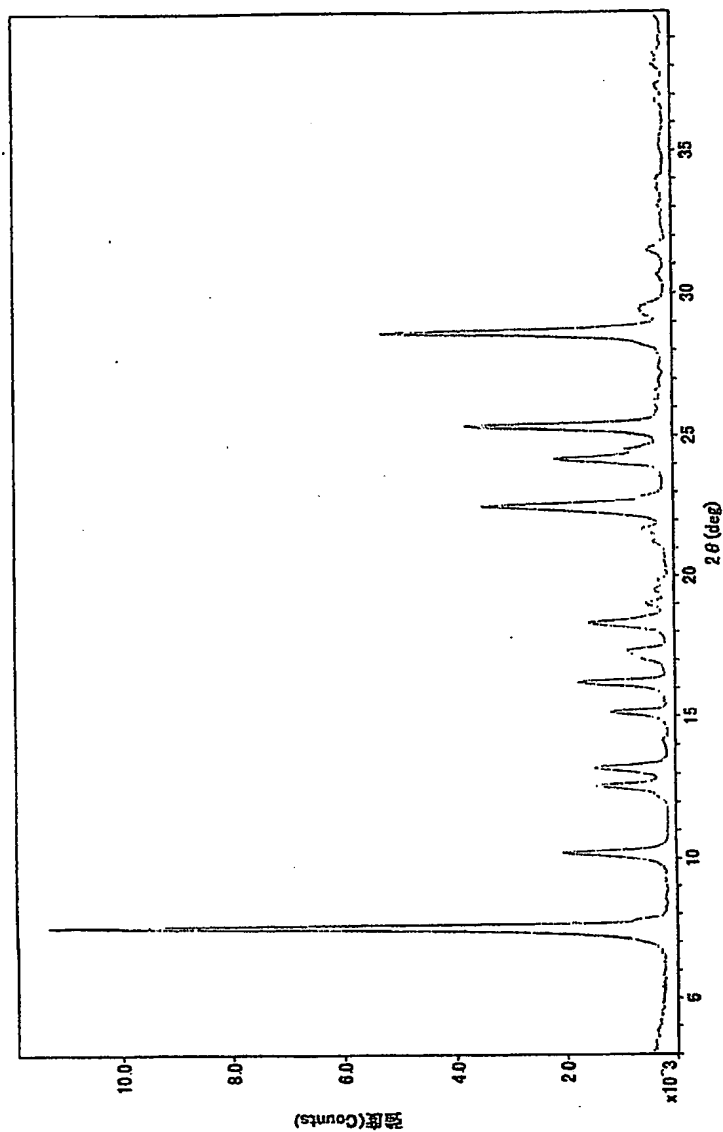
- 【図 4 2】 実施例 3 5 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 4 3】 実施例 3 6 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 4 4】 実施例 3 7 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 4 5】 実施例 3 8 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 4 6】 実施例 3 9 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 4 7】 実施例 4 0 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 4 8】 実施例 4 1 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 4 9】 実施例 4 2 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 0】 実施例 4 3 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 1】 実施例 4 4 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 2】 実施例 4 5 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 3】 実施例 4 6 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 4】 比較例 1 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 5】 比較例 2 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 6】 比較例 3 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 7】 比較例 4 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 8】 比較例 5 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 5 9】 比較例 6 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 6 0】 比較例 7 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 6 1】 比較例 8 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 6 2】 比較例 9 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 6 3】 比較例 1 0 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 6 4】 比較例 1 1 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 6 5】 比較例 1 2 で製造したフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折図である。
【図 6 6】 本発明の画像形成装置の一実施態様の要部構成を示す概略図である。

【符号の説明】

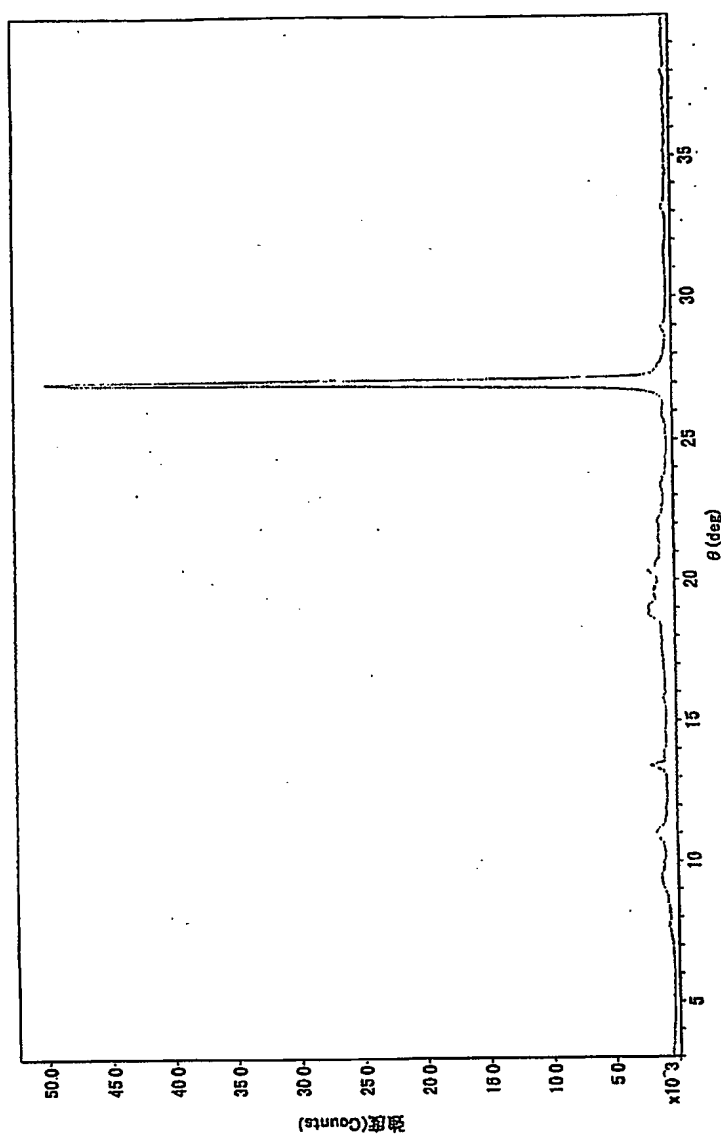
【0178】

- 1 感光体 (電子写真感光体)
- 2 帯電装置 (帯電ローラ; 帯電部)
- 3 露光装置 (露光部)
- 4 現像装置 (現像部)
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置
- 4 1 現像槽
- 4 2 アジテータ
- 4 3 供給ローラ
- 4 4 現像ローラ
- 4 5 規制部材
- 7 1 上部定着部材 (定着ローラ)
- 7 2 下部定着部材 (定着ローラ)
- 7 3 加熱装置
- T トナー
- P 記録紙 (用紙, 媒体)

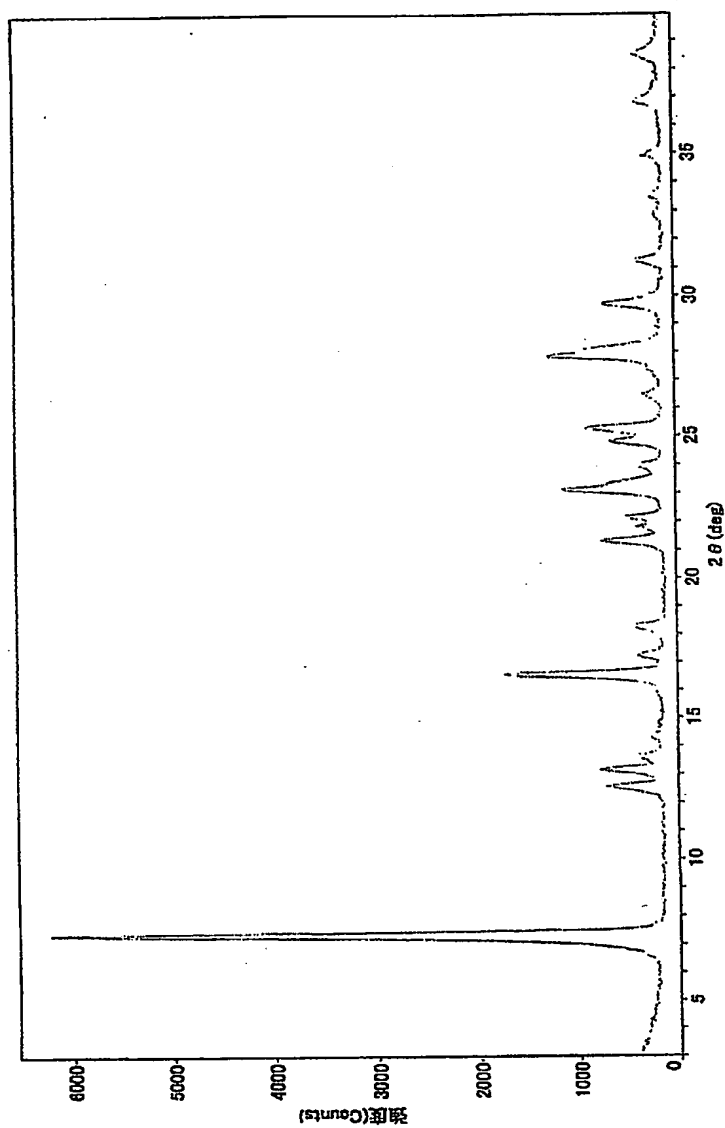
【書類名】 図面
【図1】



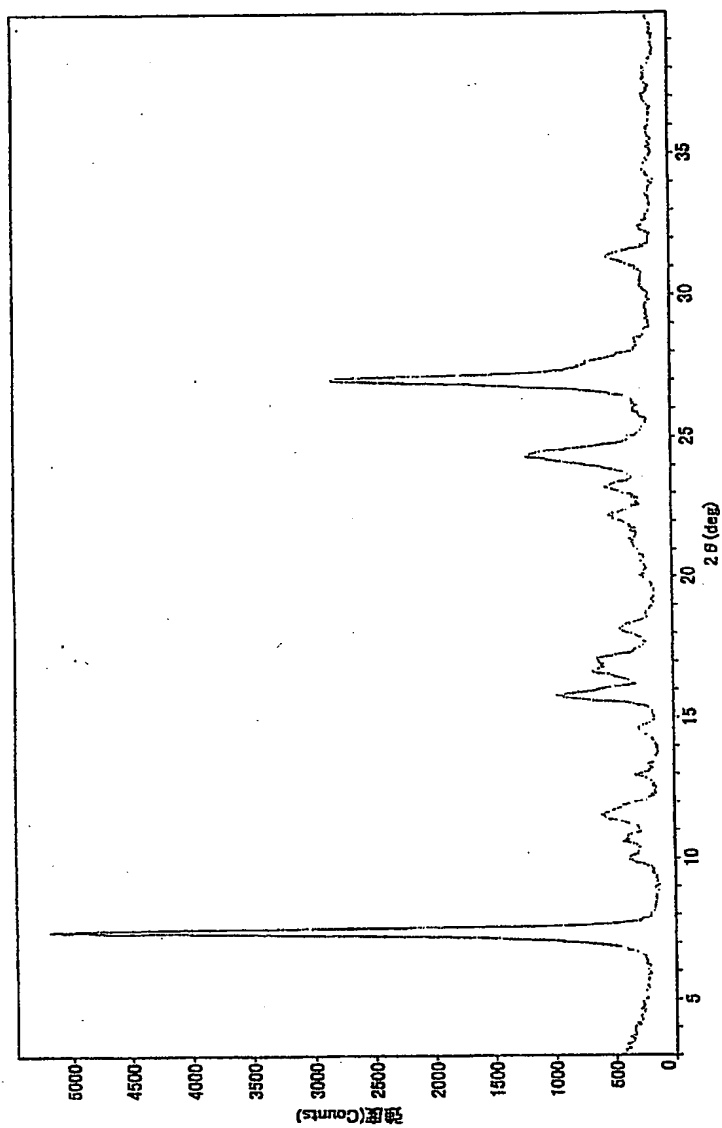
【図 2】



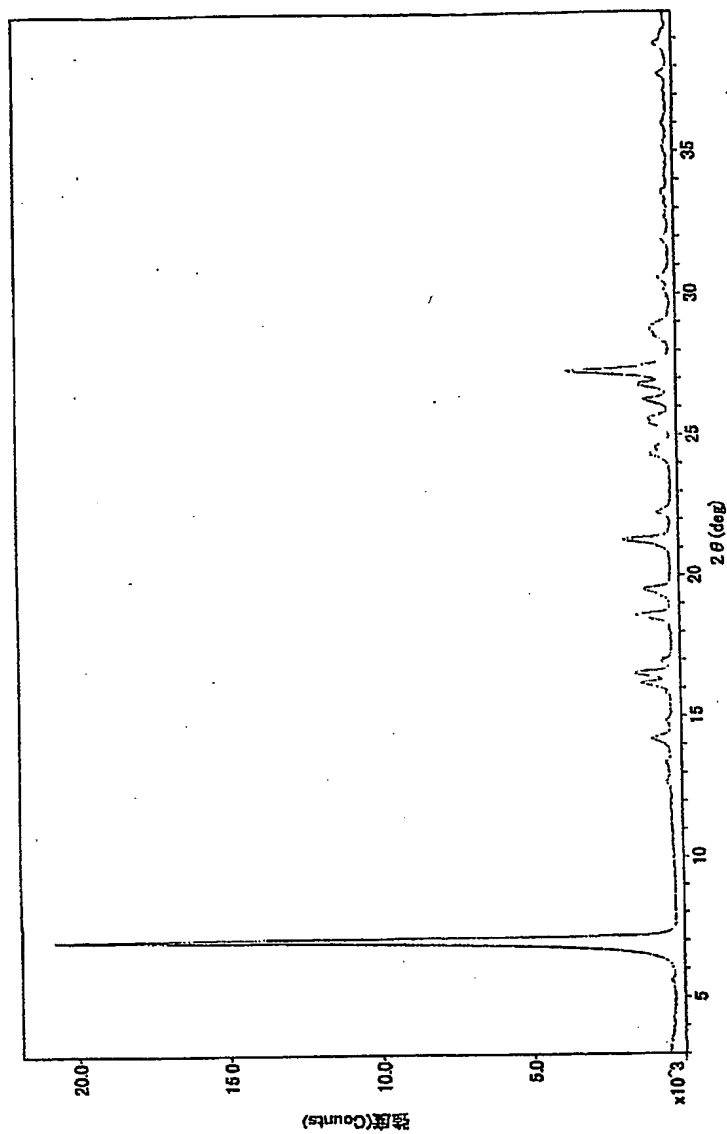
【図3】



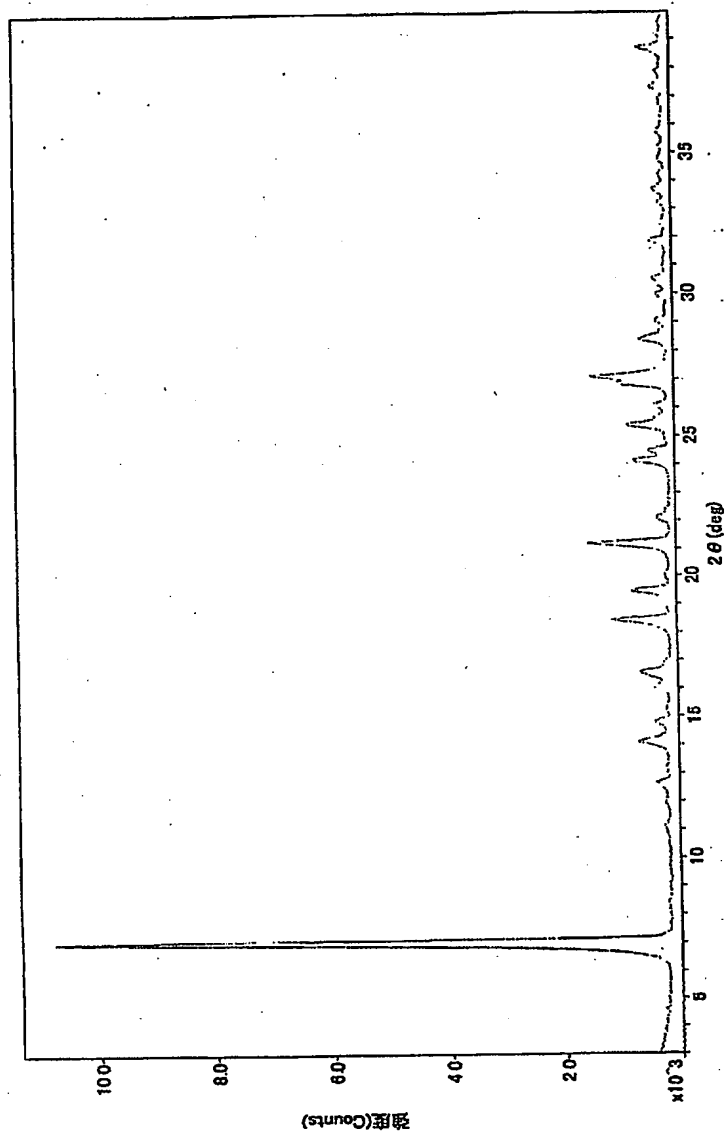
【図 4】



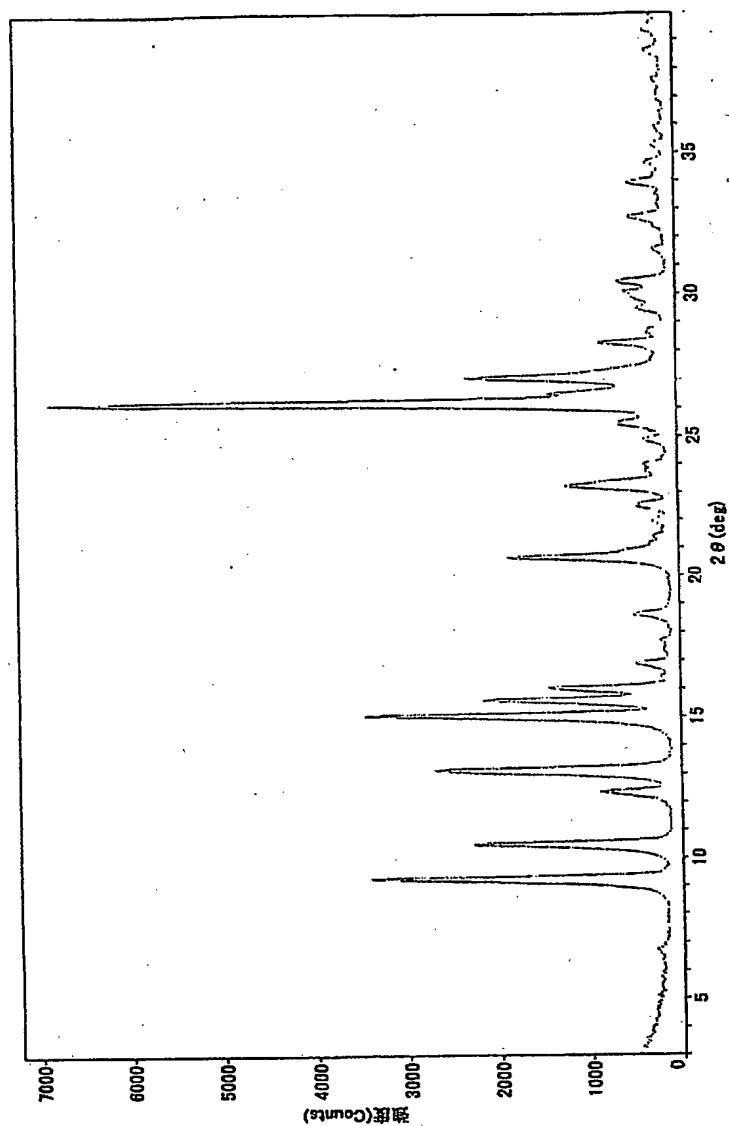
【図 5】



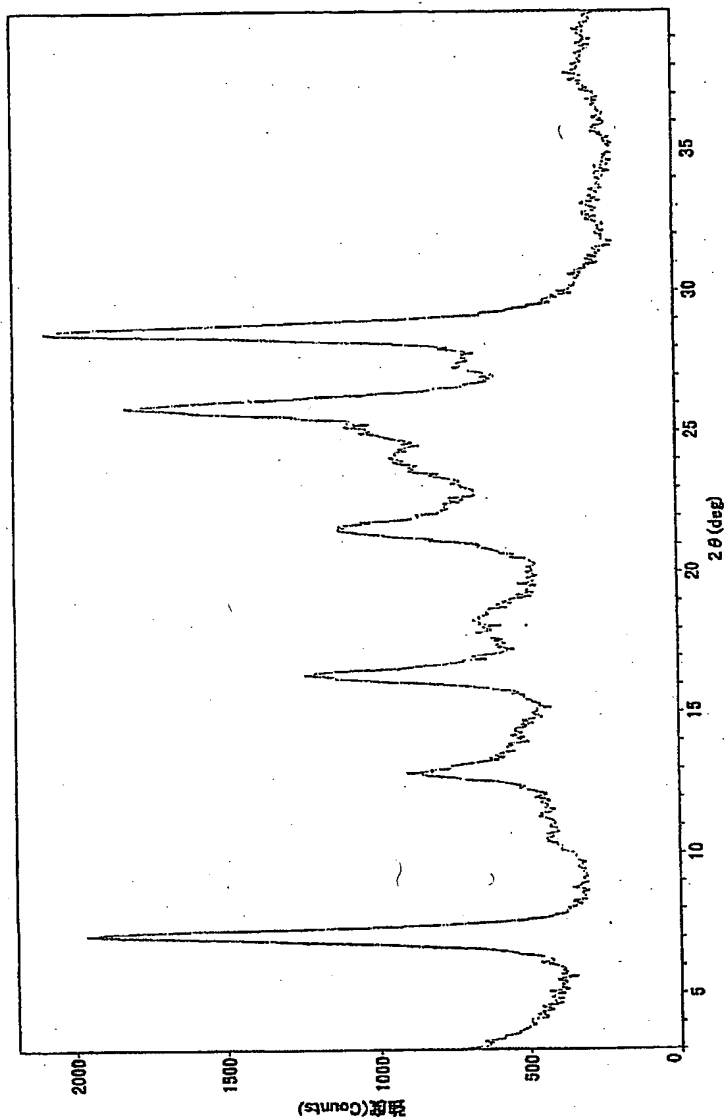
【図 6】



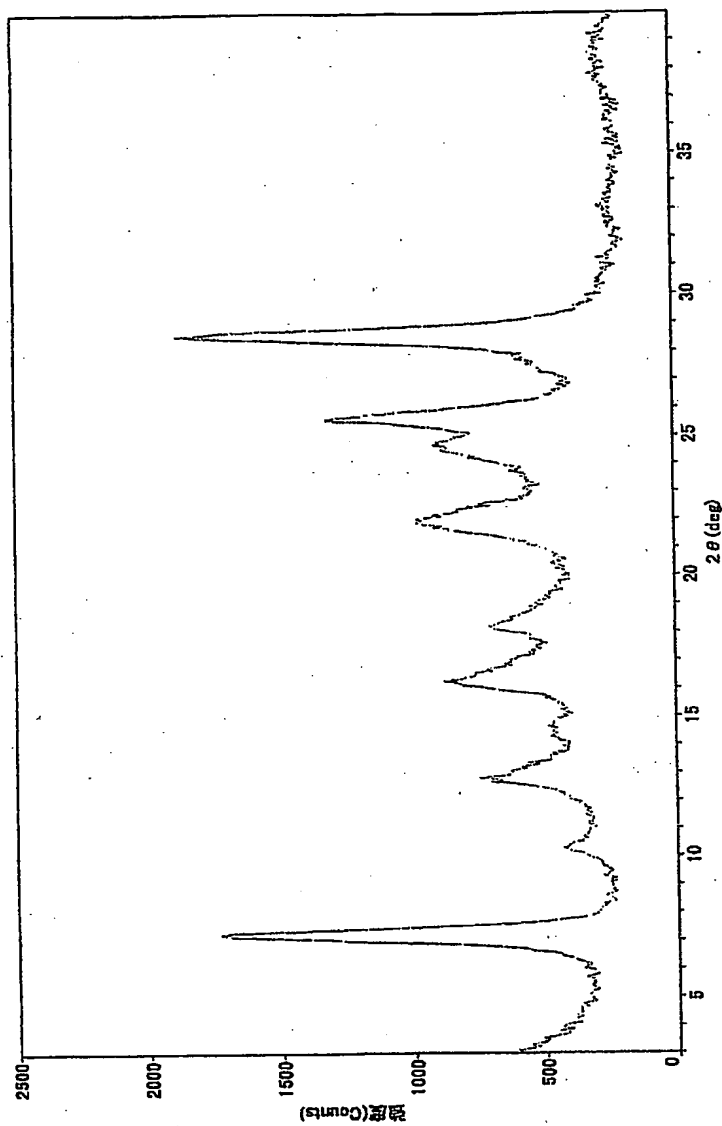
【図7】



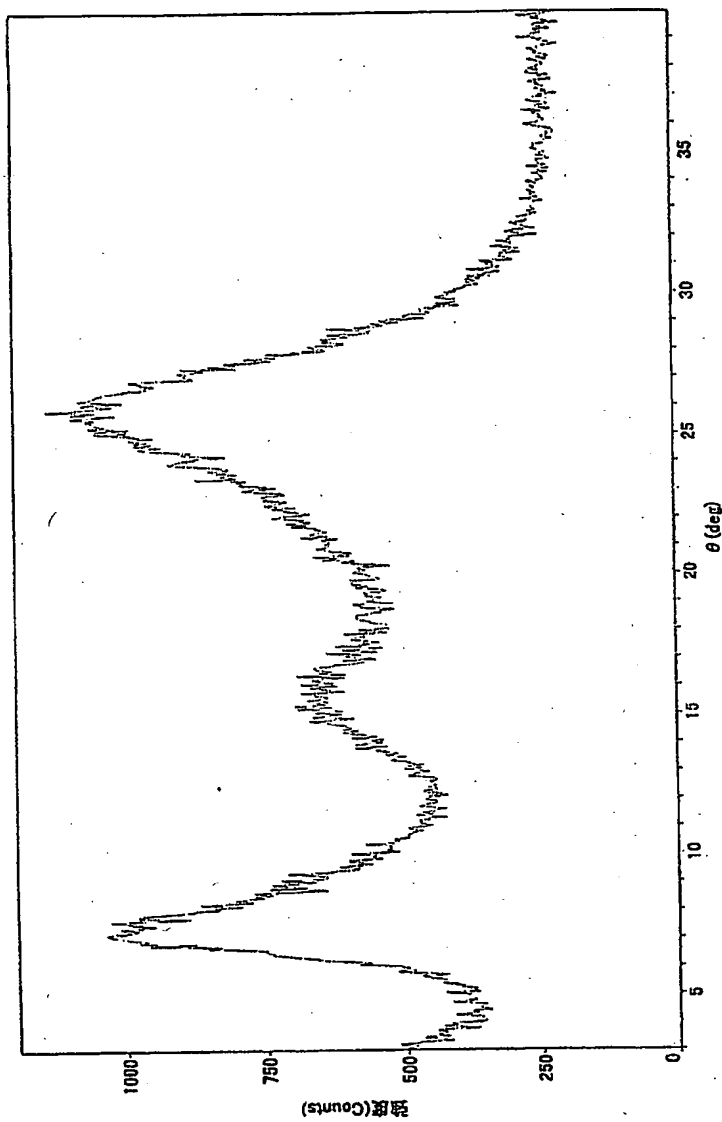
【図8】



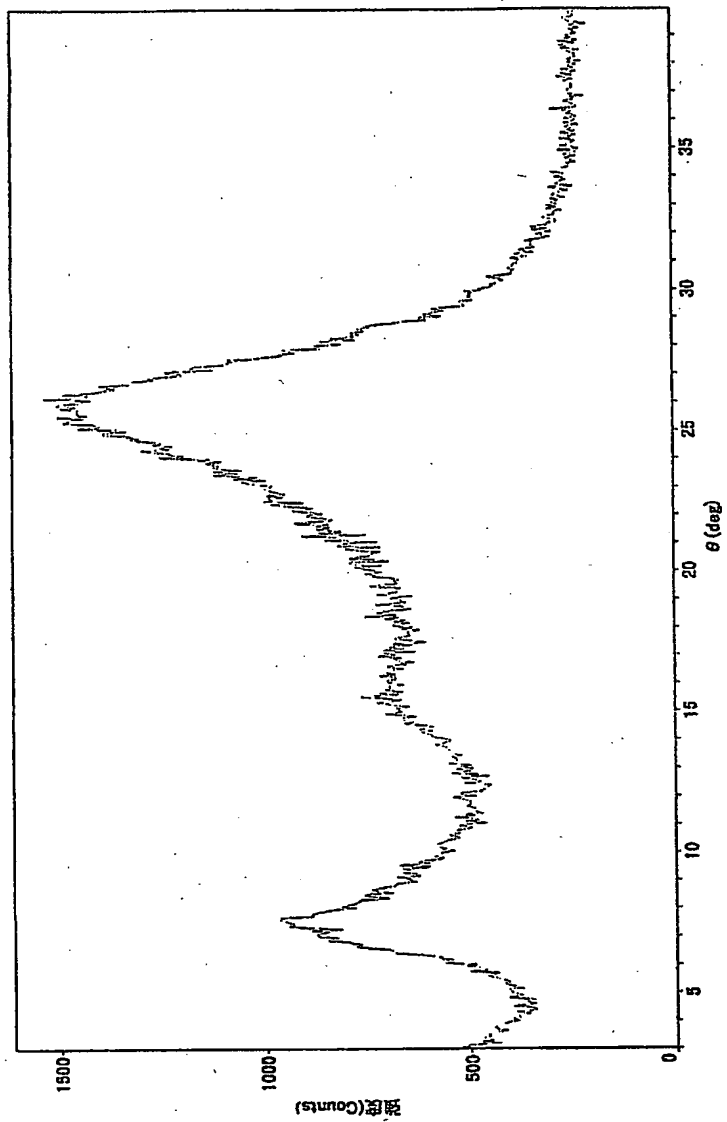
【図9】



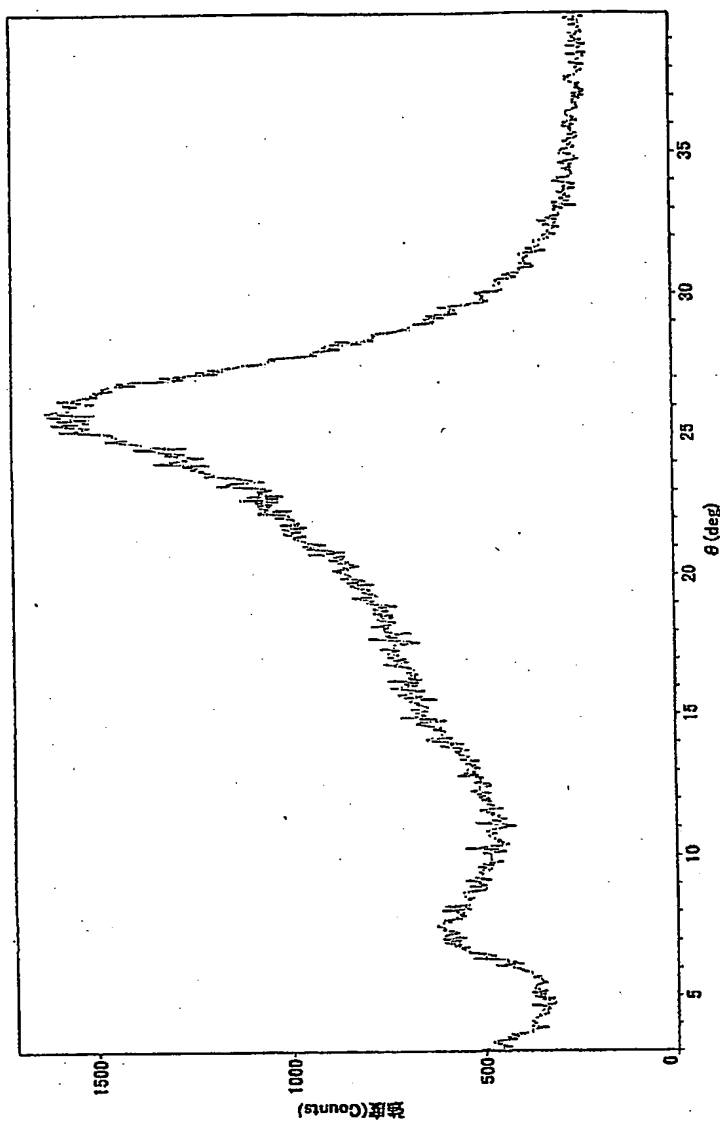
【図10】



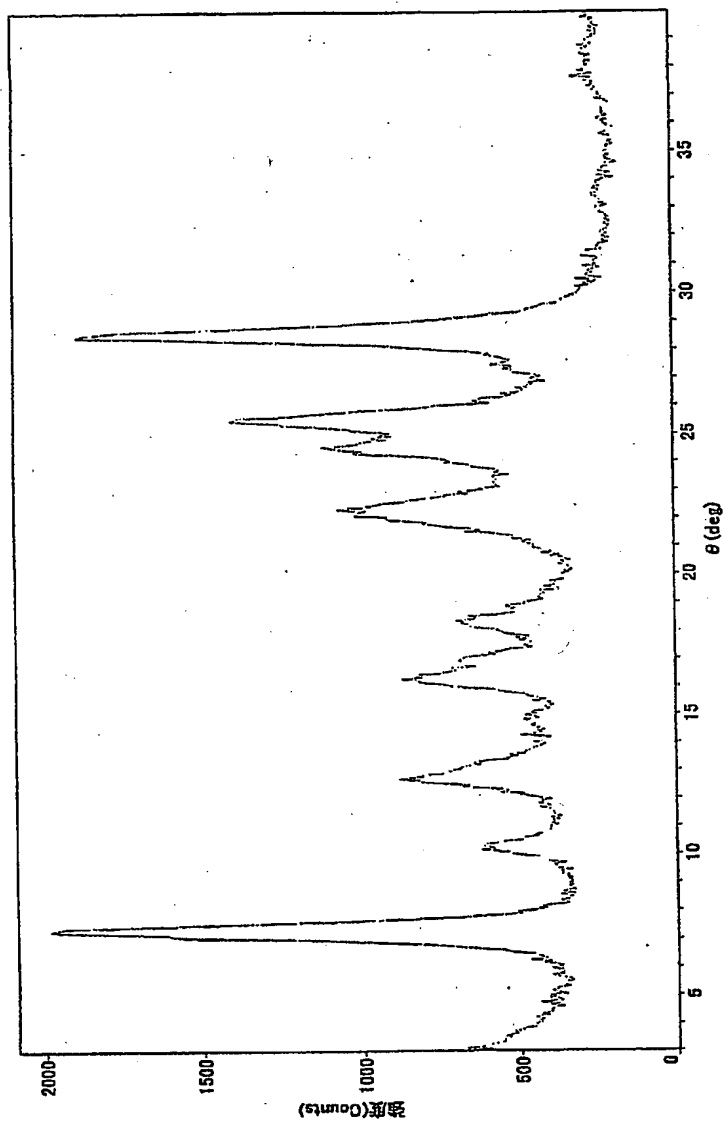
【図11】



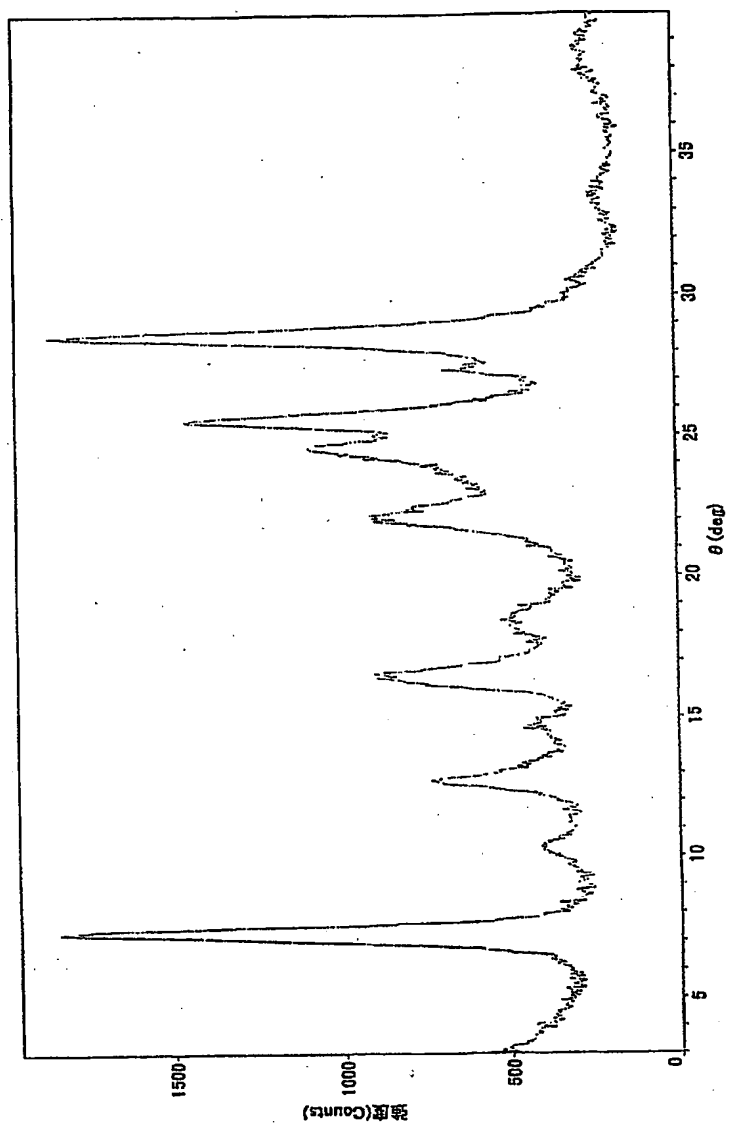
【図12】



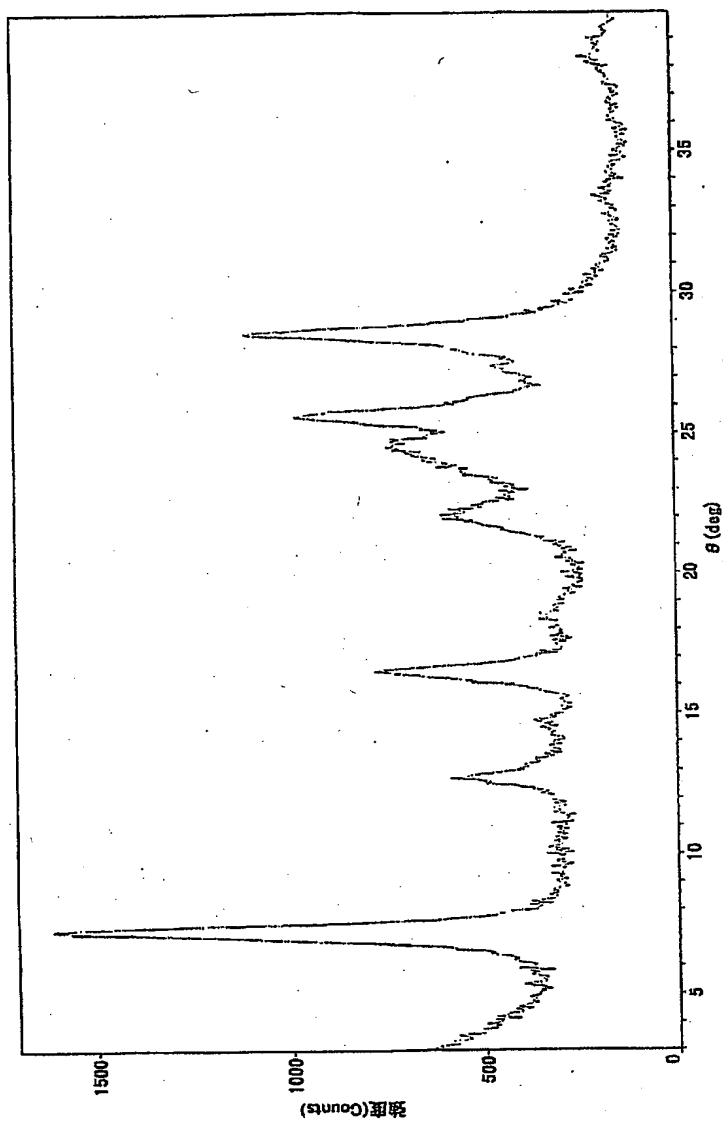
【図13】



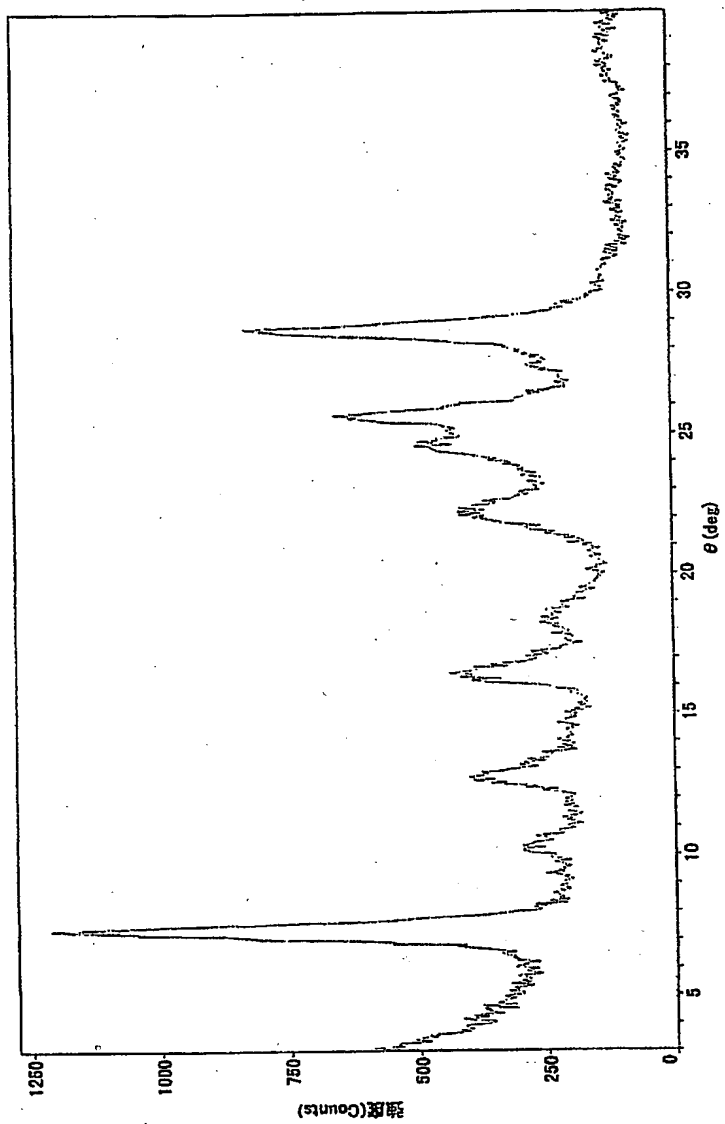
【図14】



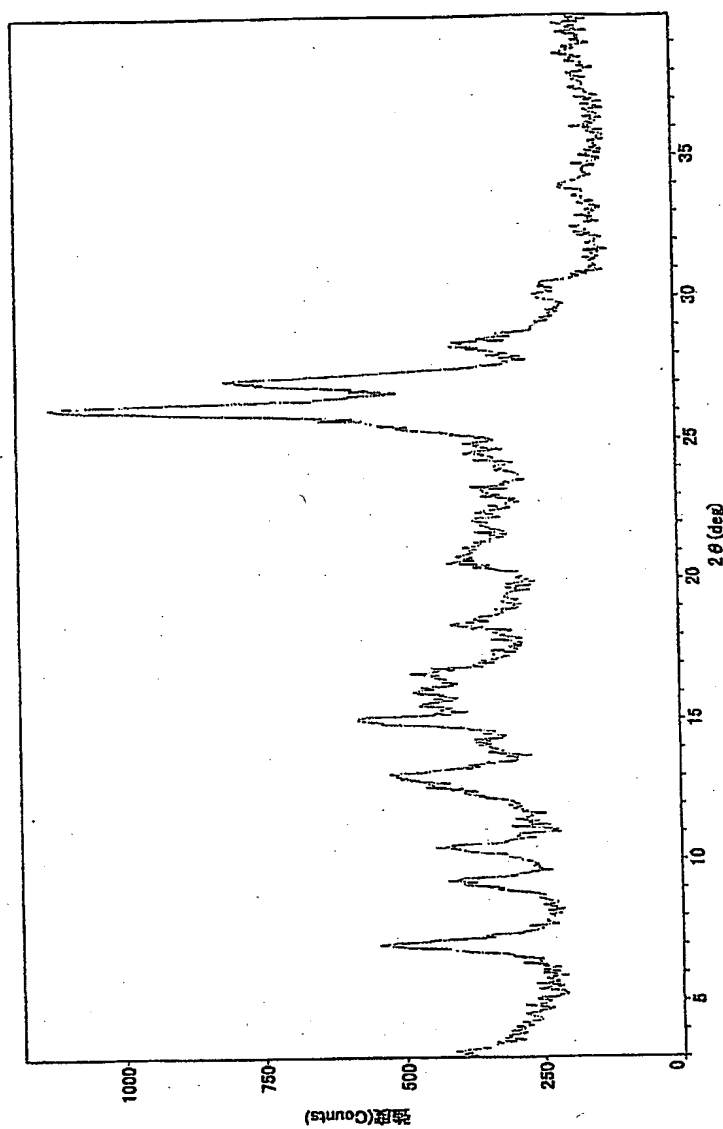
【図 15】



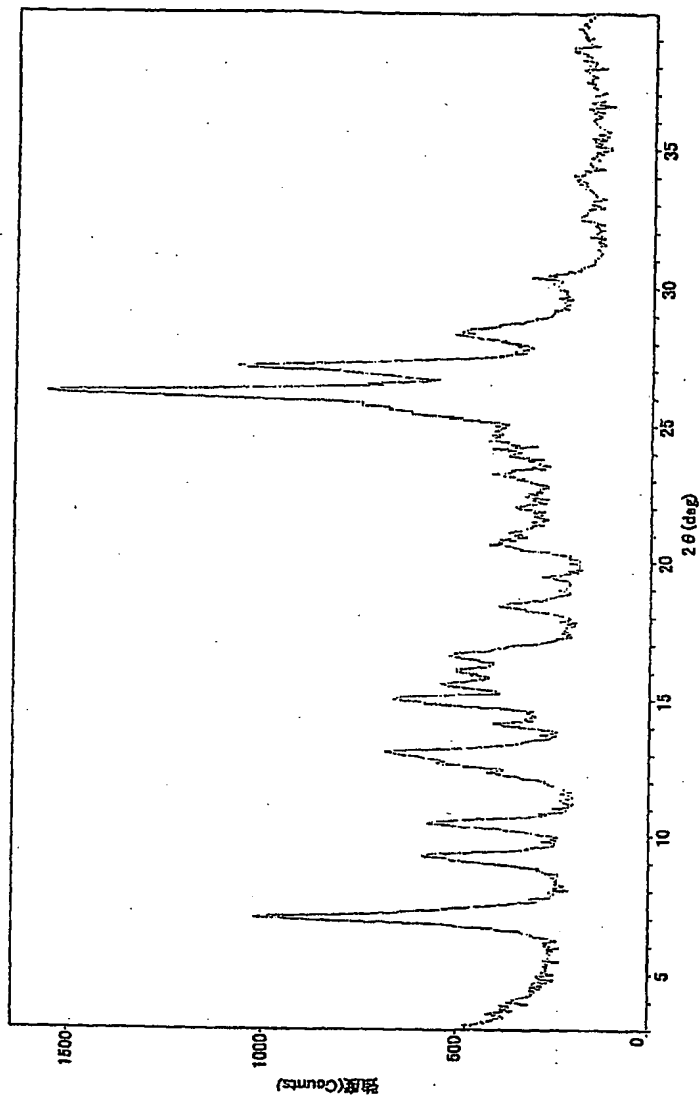
【図16】



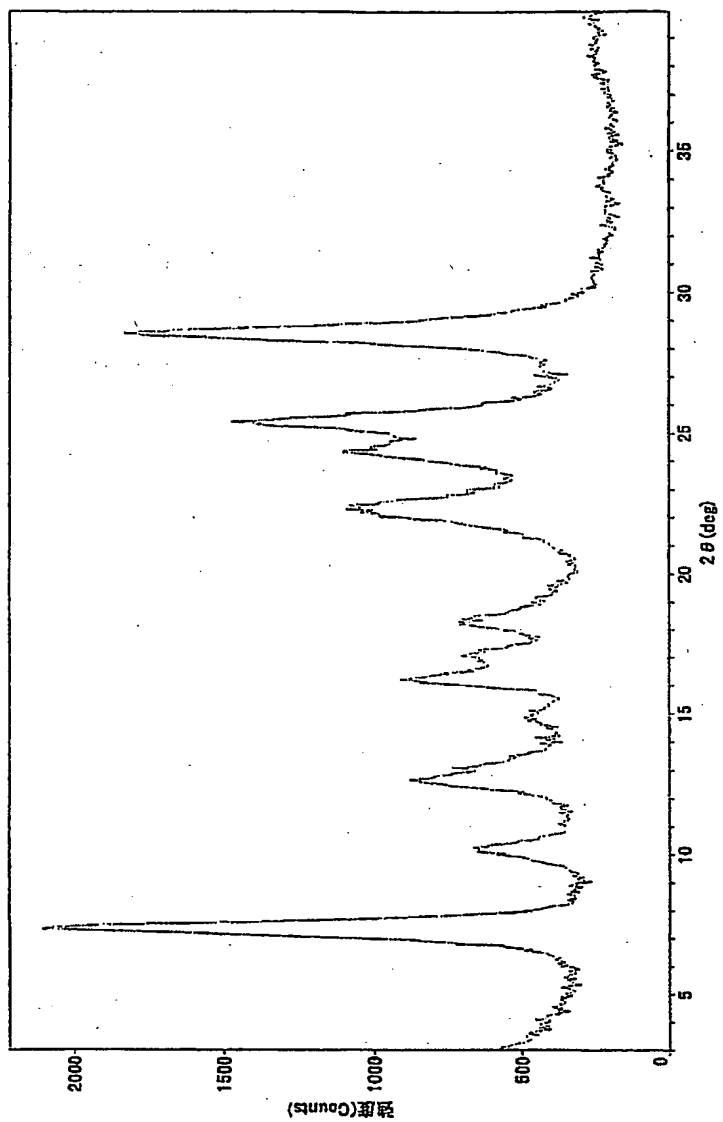
【図17】



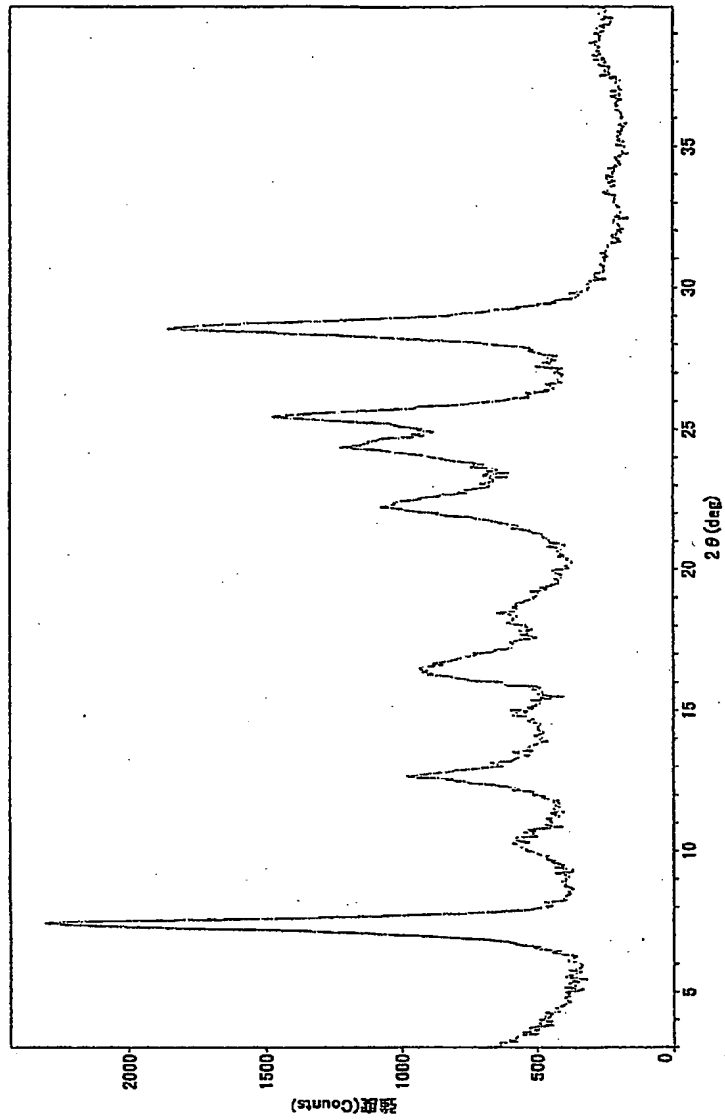
【図18】



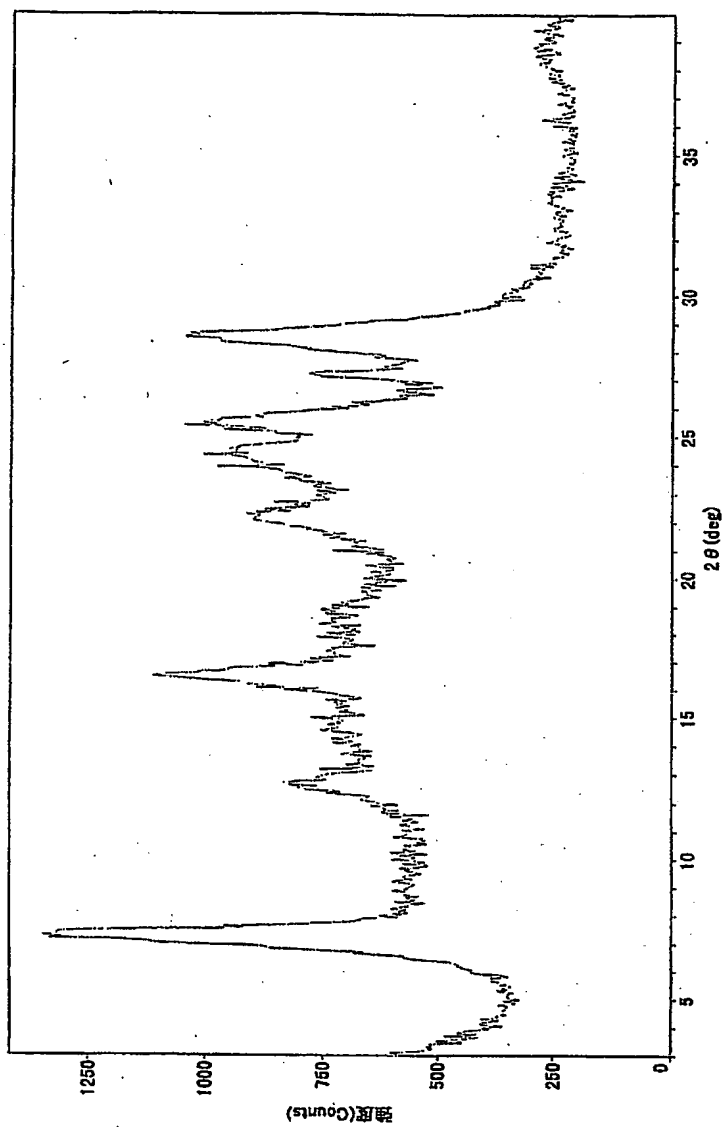
【図19】



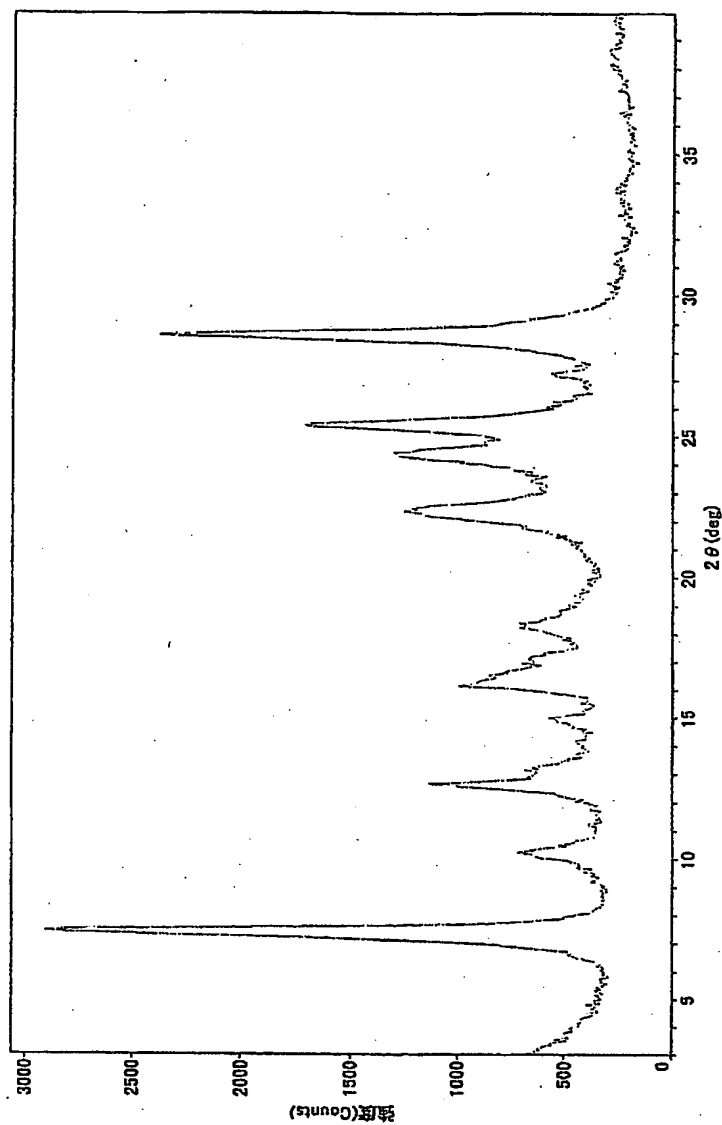
【図 20】



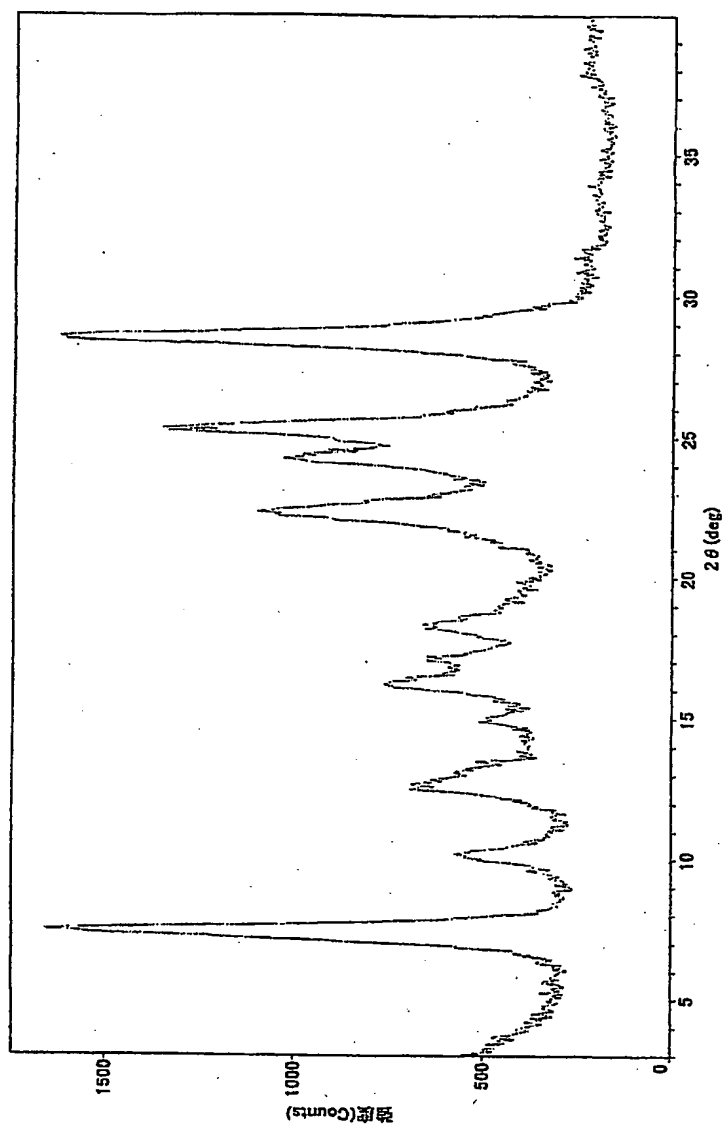
【図21】



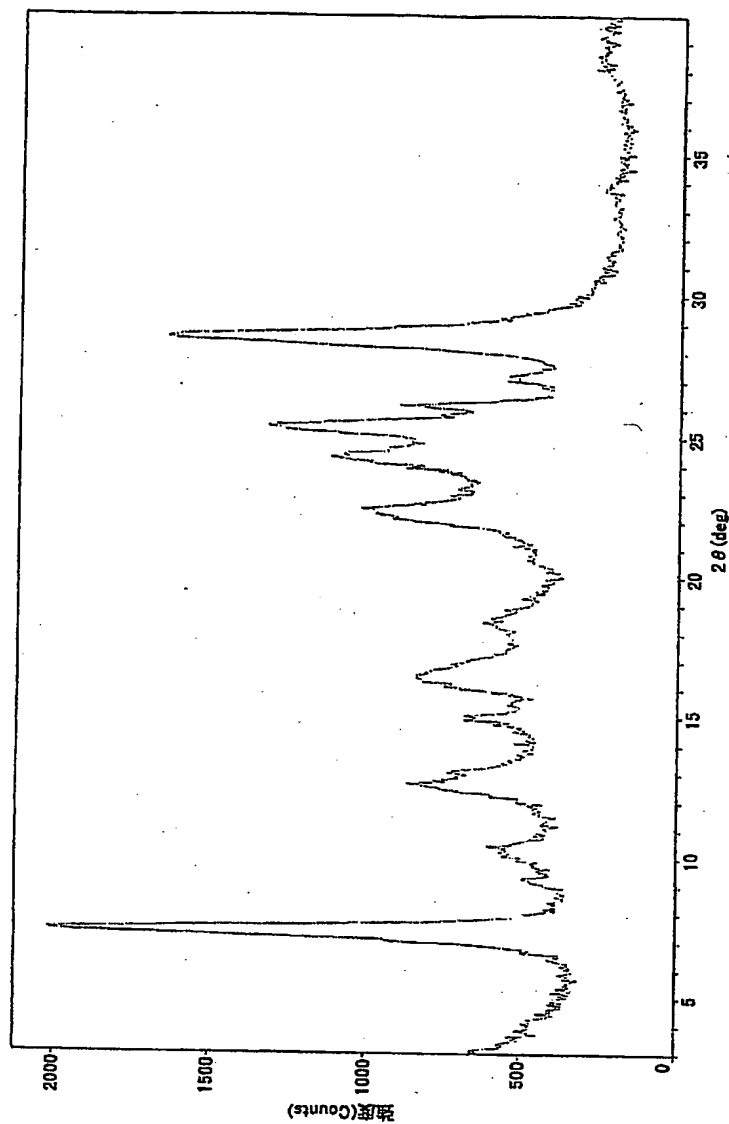
【図 22】



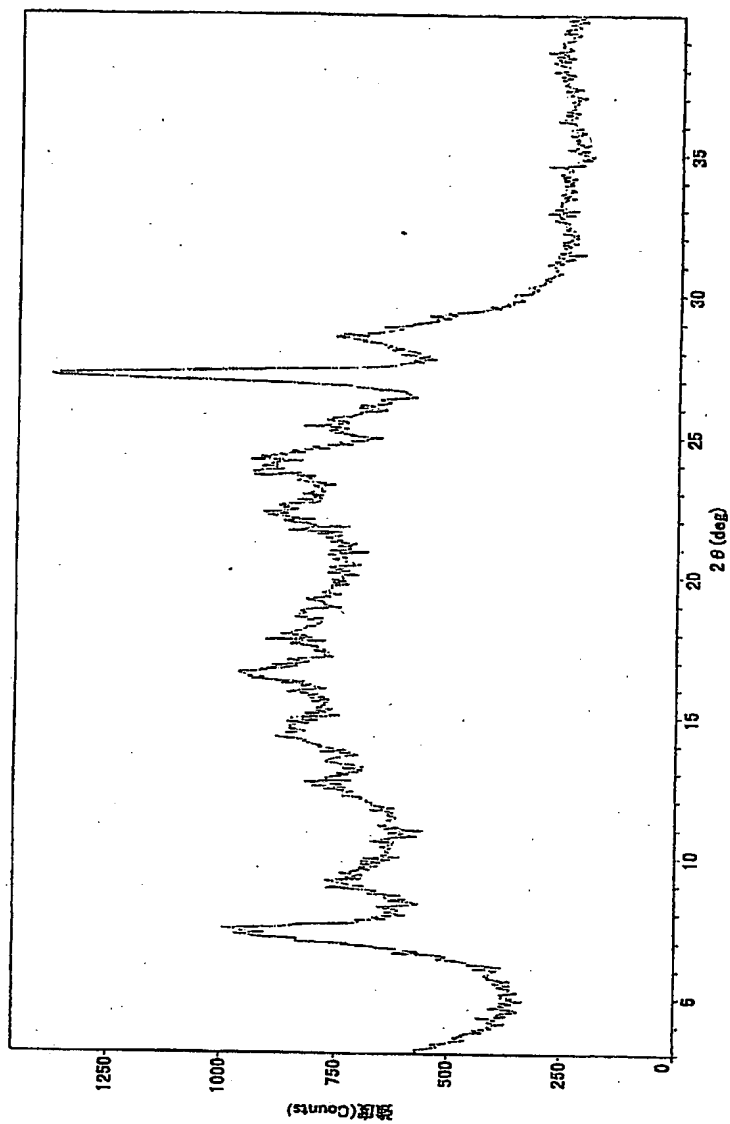
【図 23】



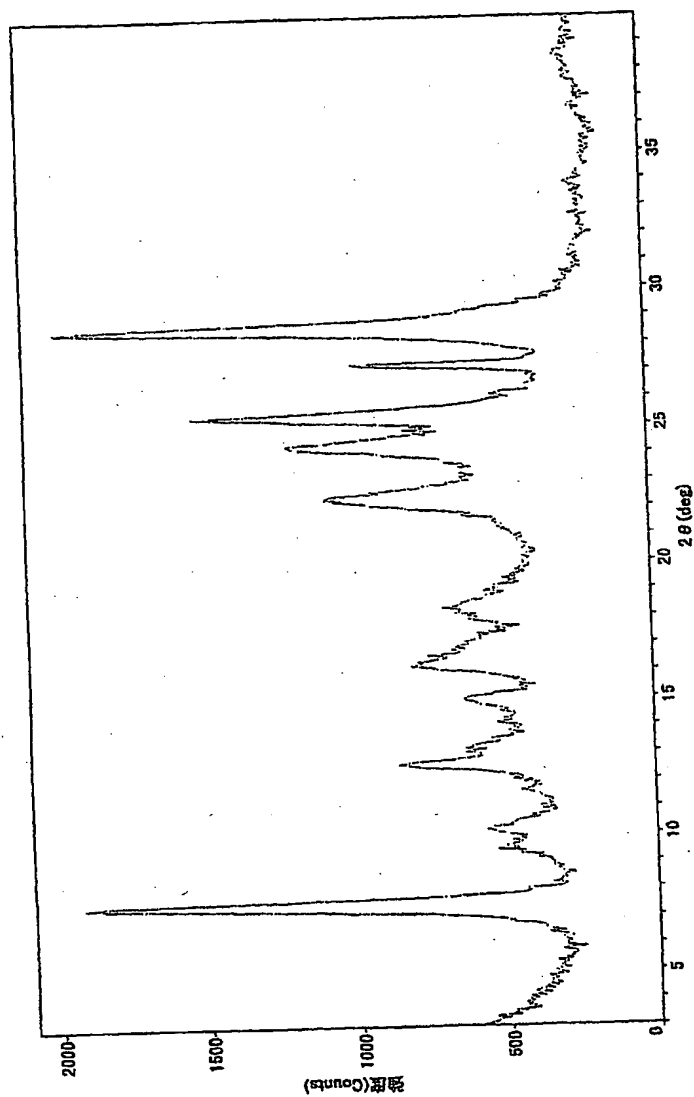
【図 24】



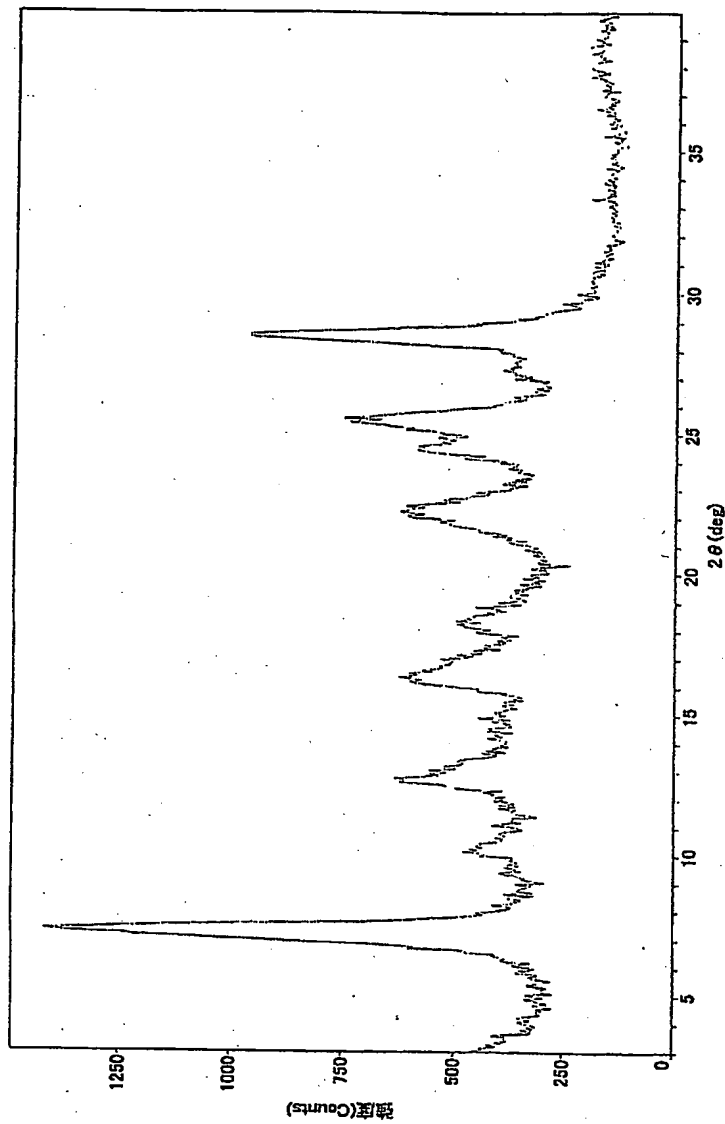
【図25】



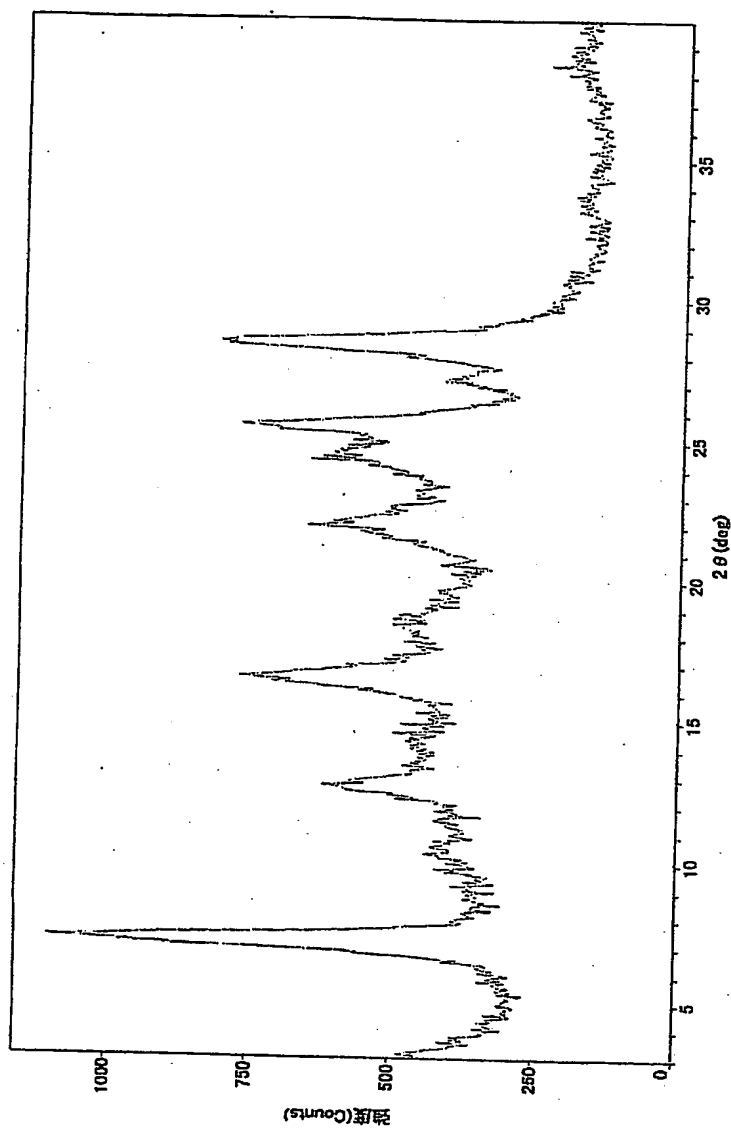
【図26】



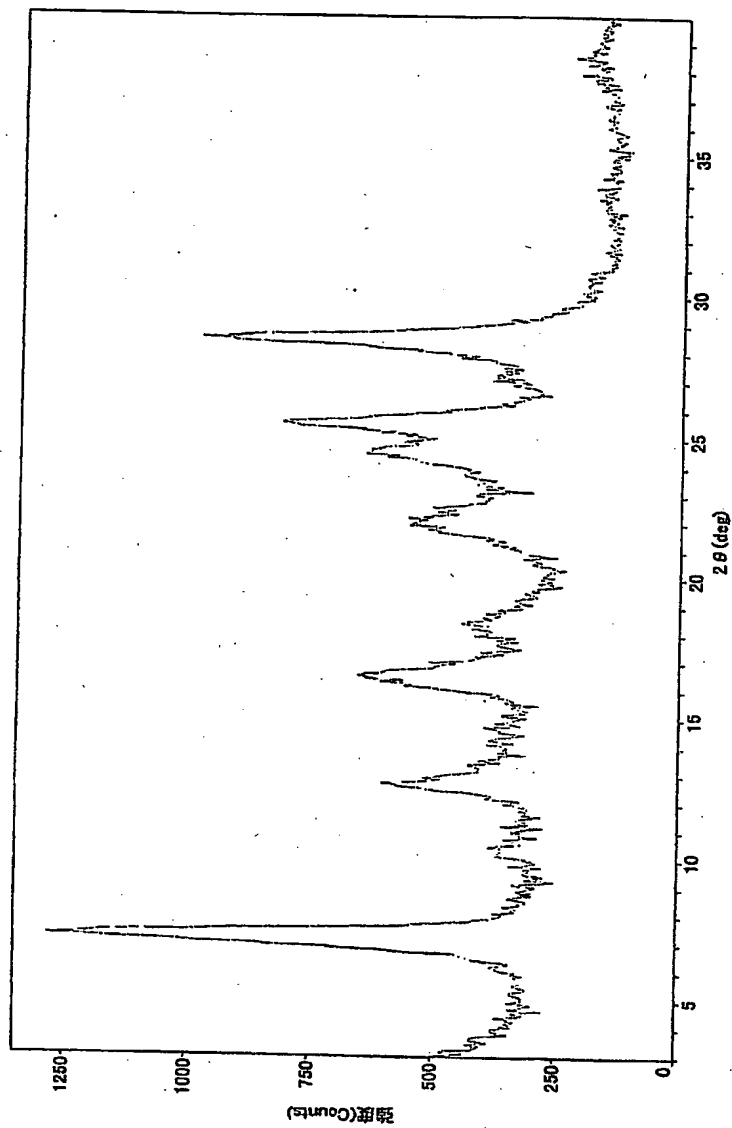
【図 27】



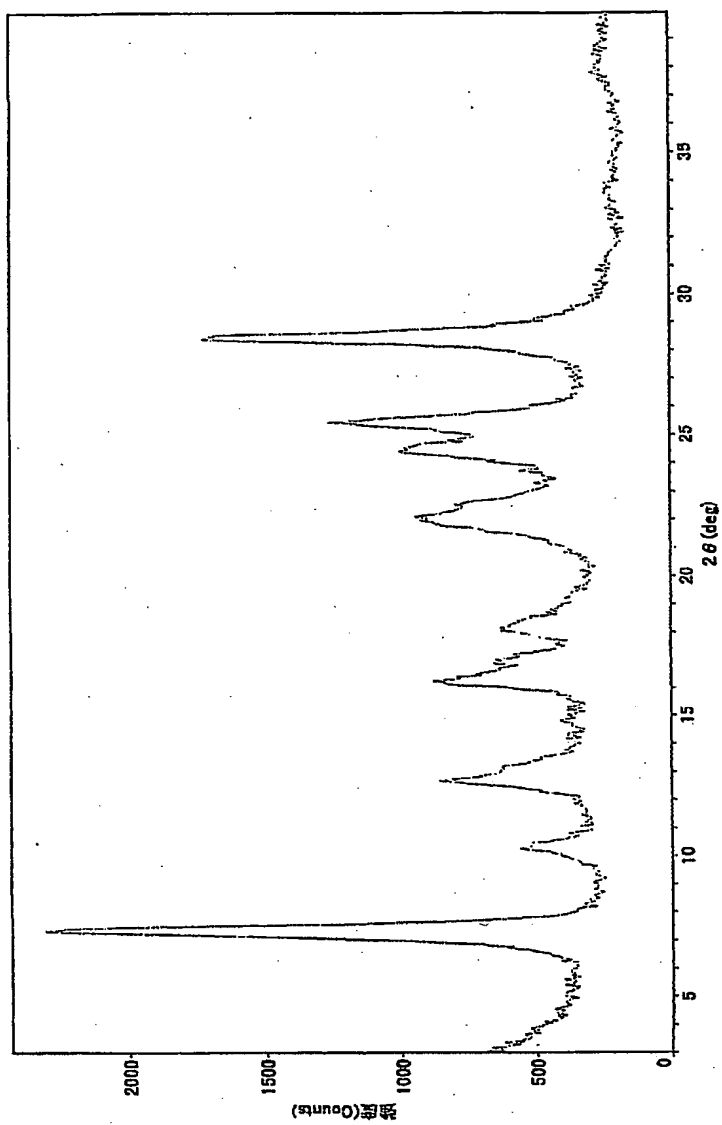
【図 28】



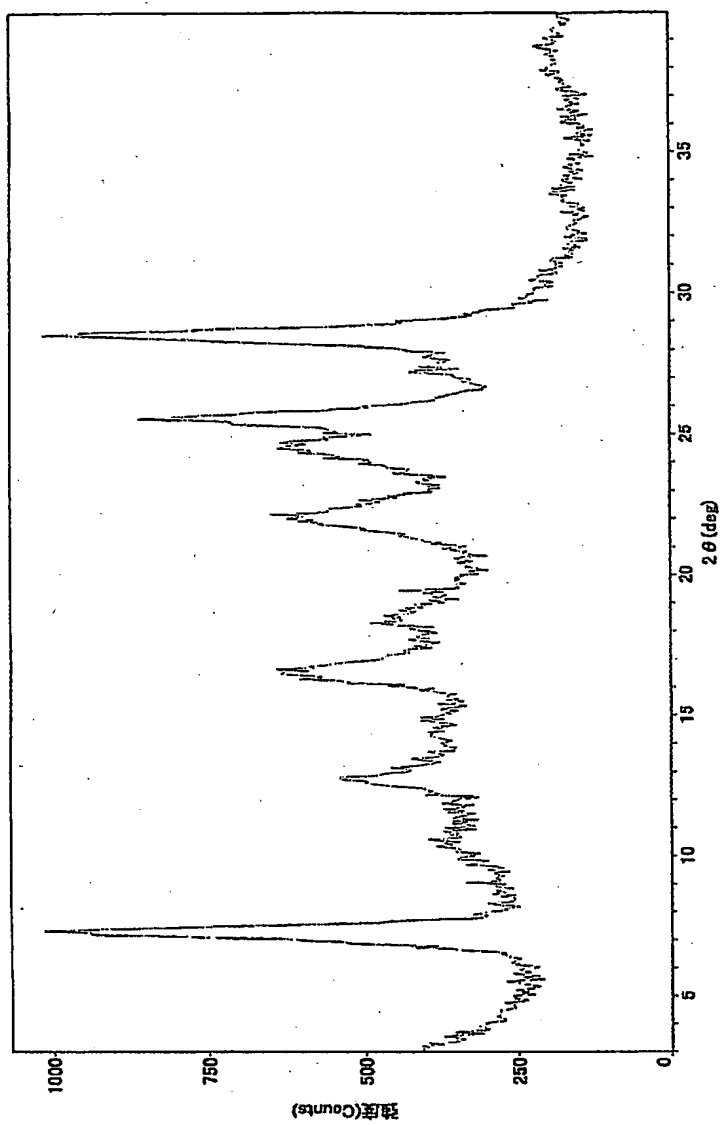
【図 29】



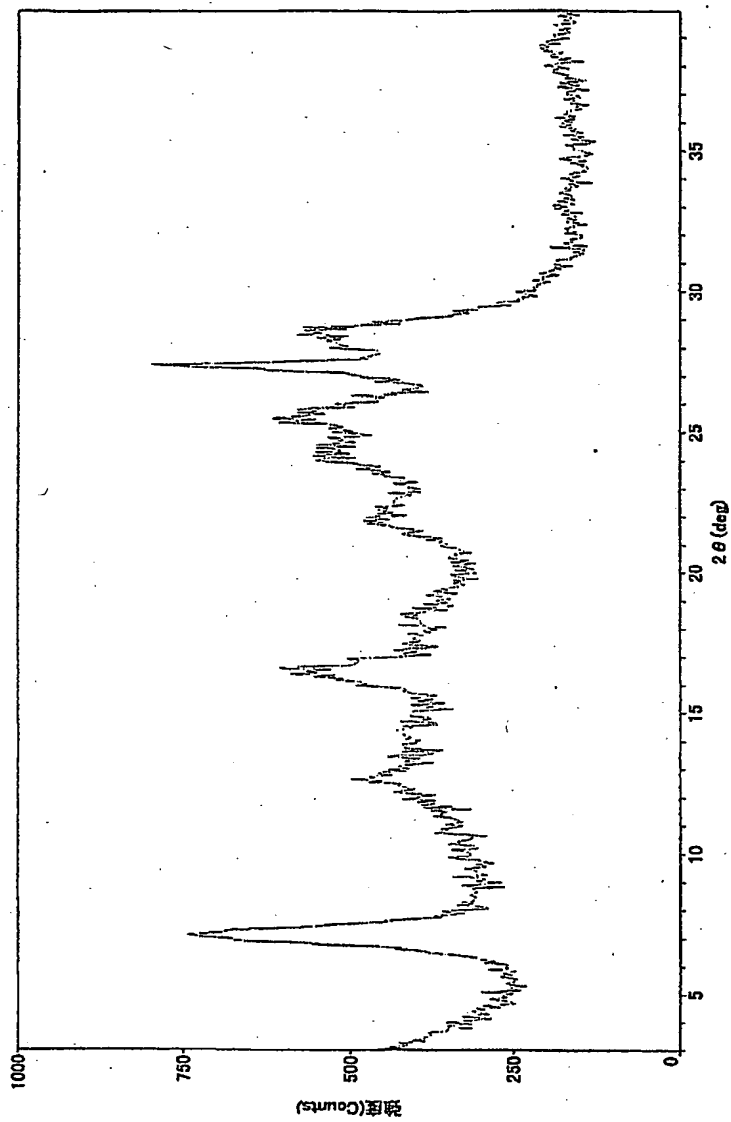
【図 30】



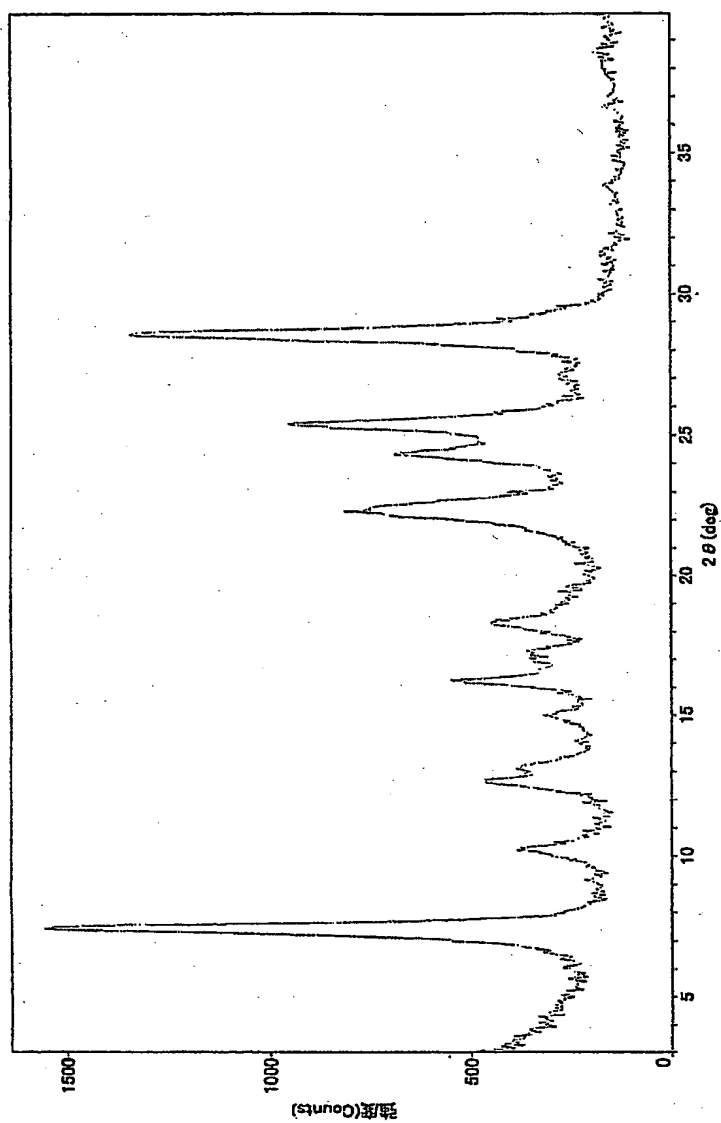
【図31】



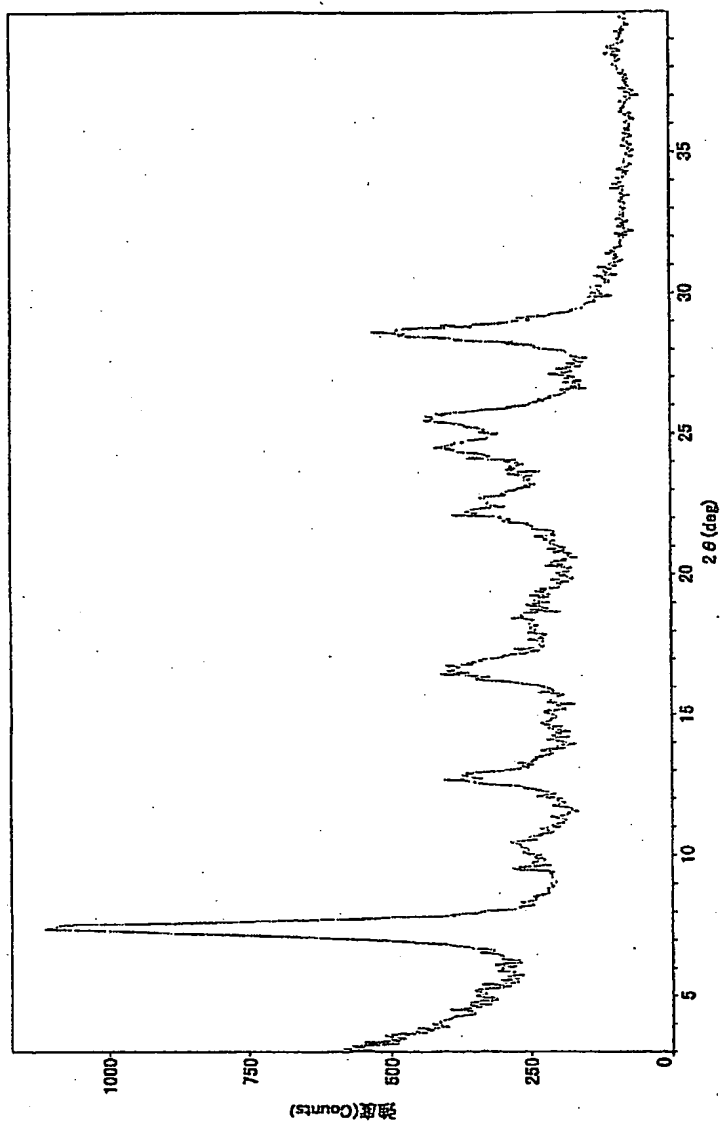
【図32】



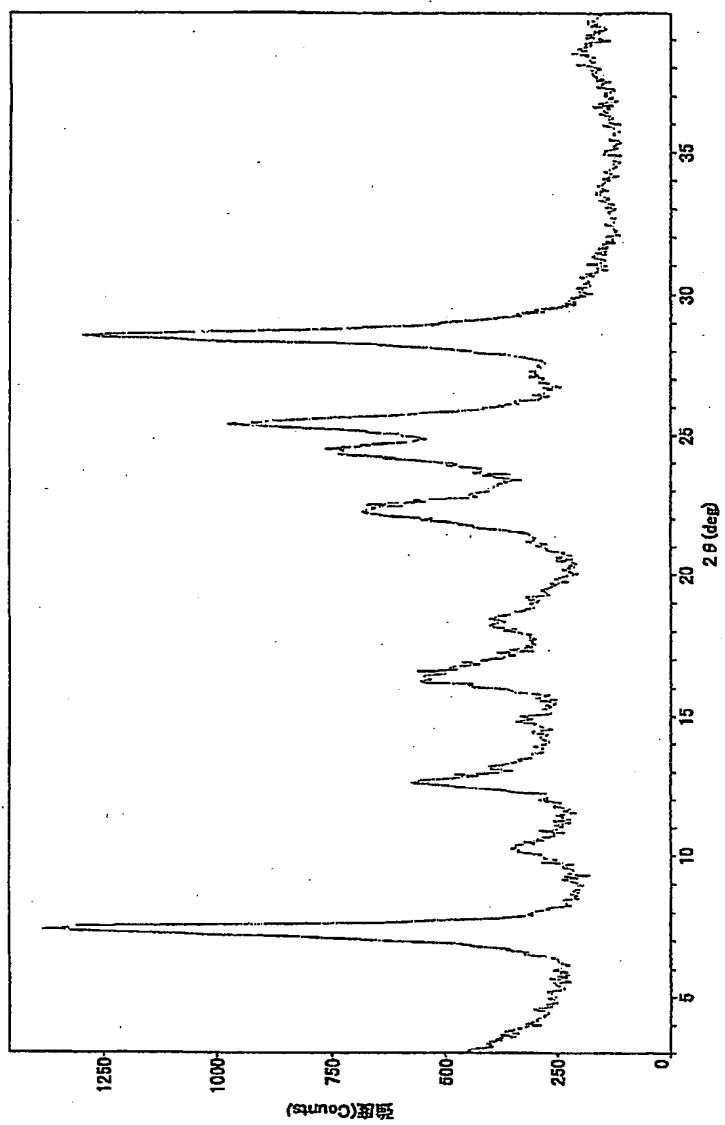
【図 33】



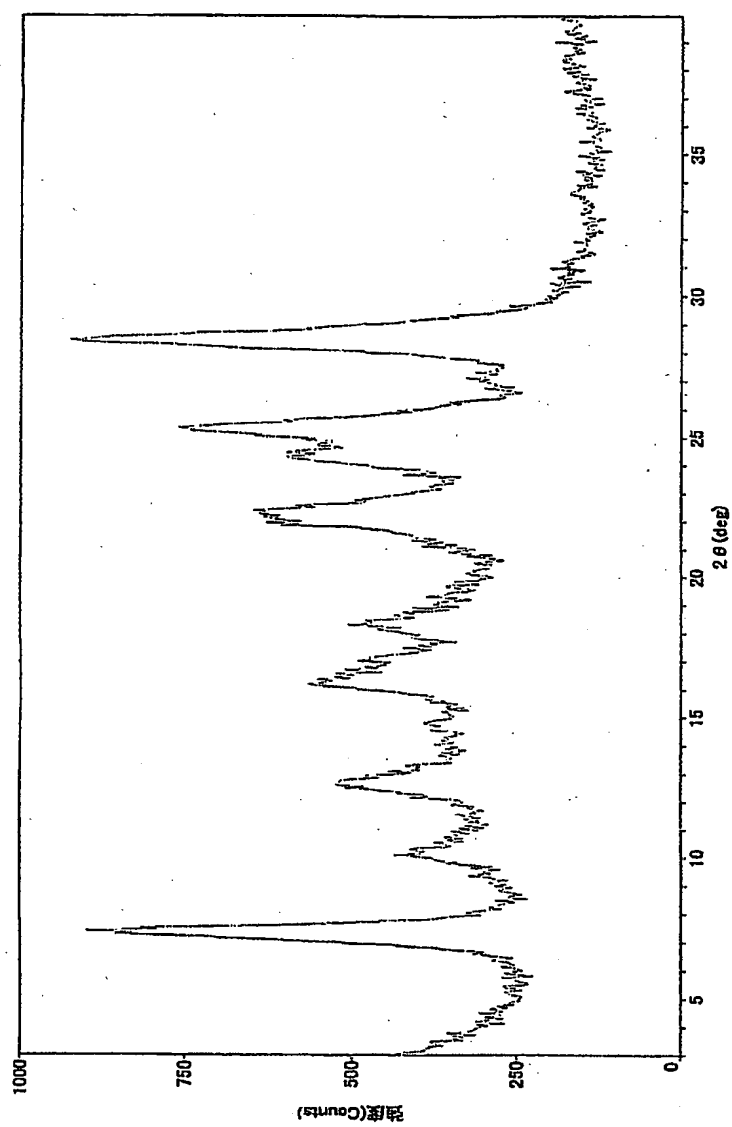
【図34】



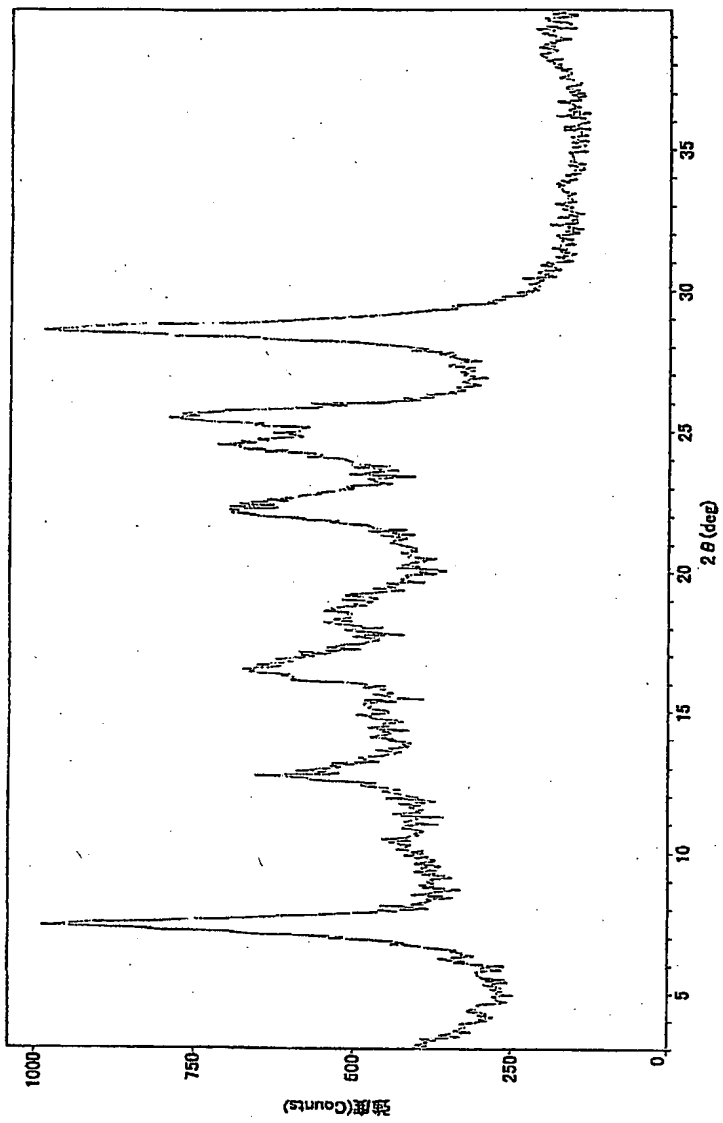
【図 35】



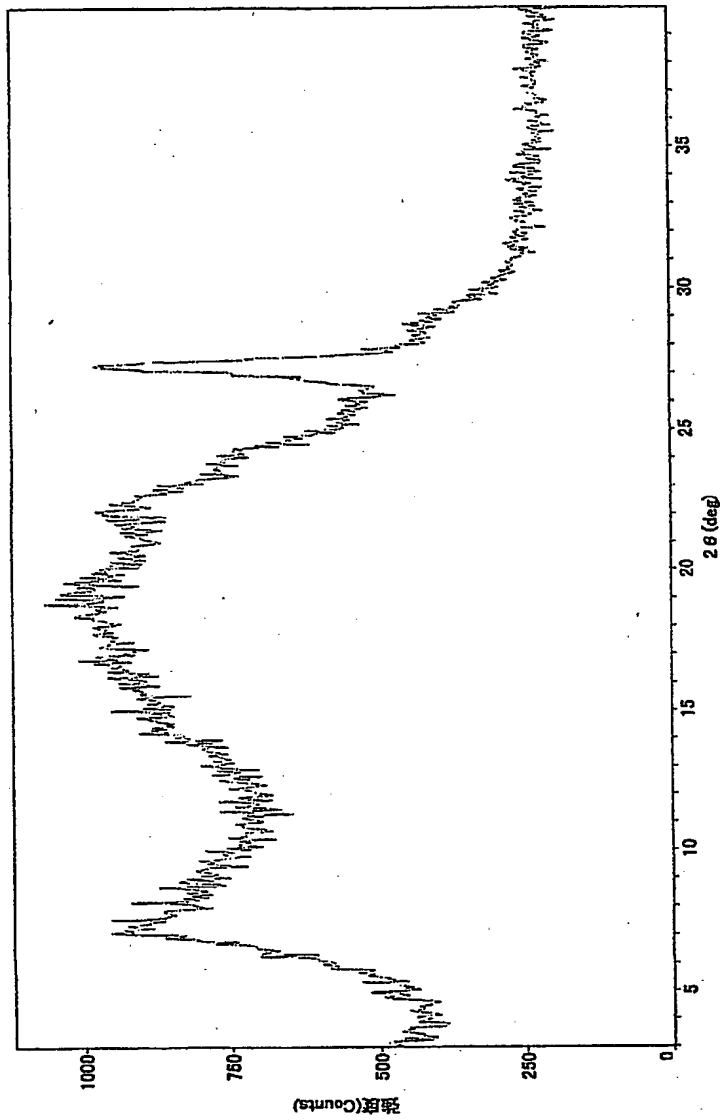
【図36】



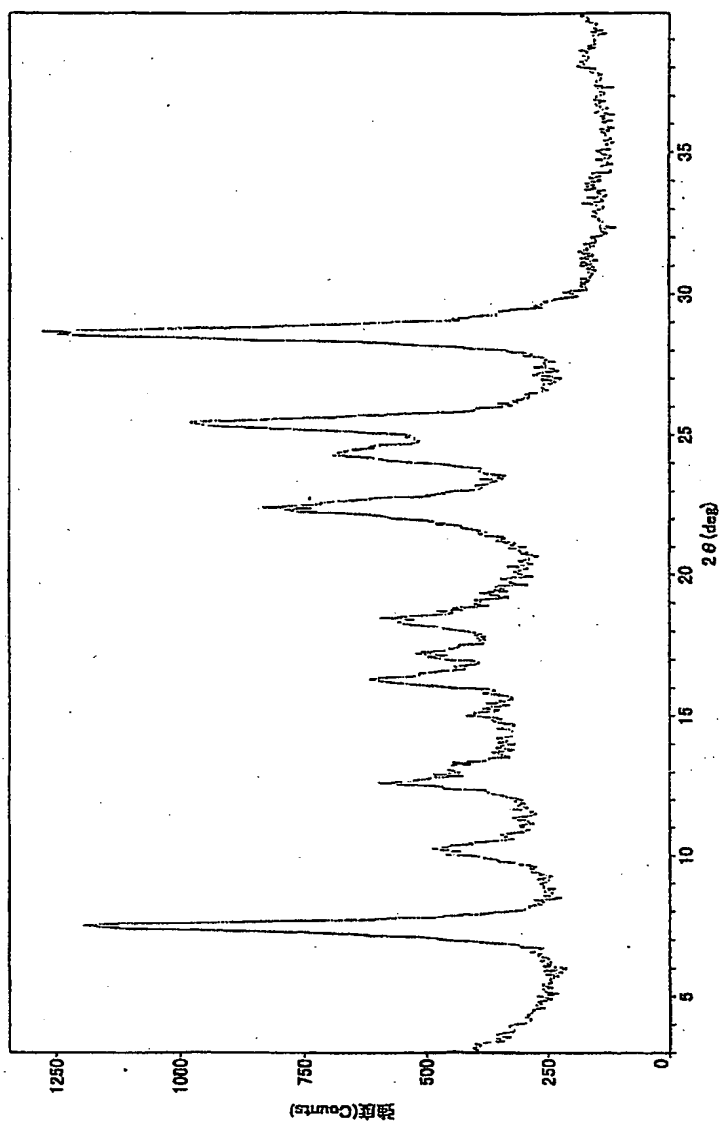
【図37】



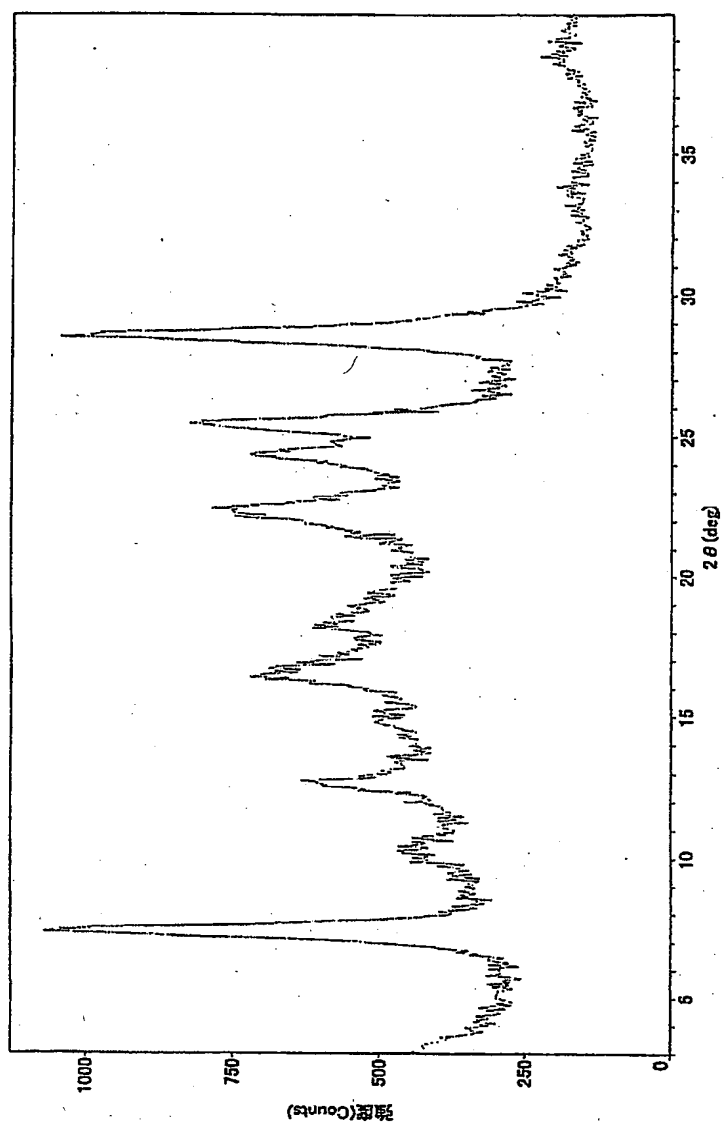
【図 38】



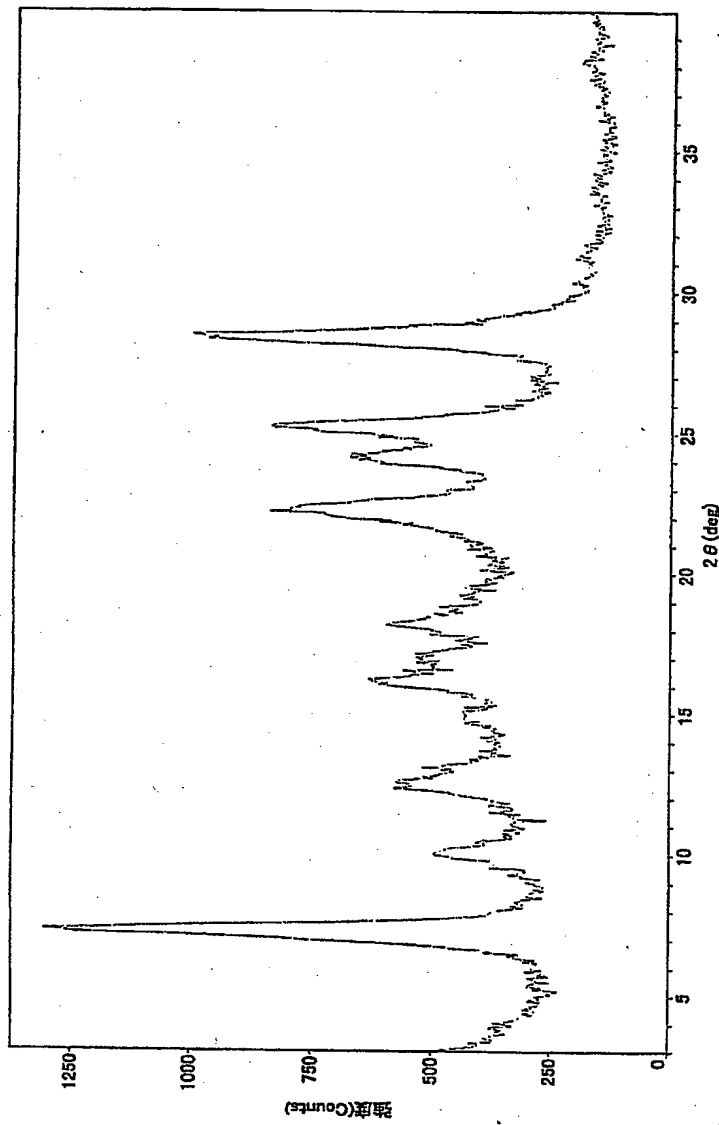
【図39】



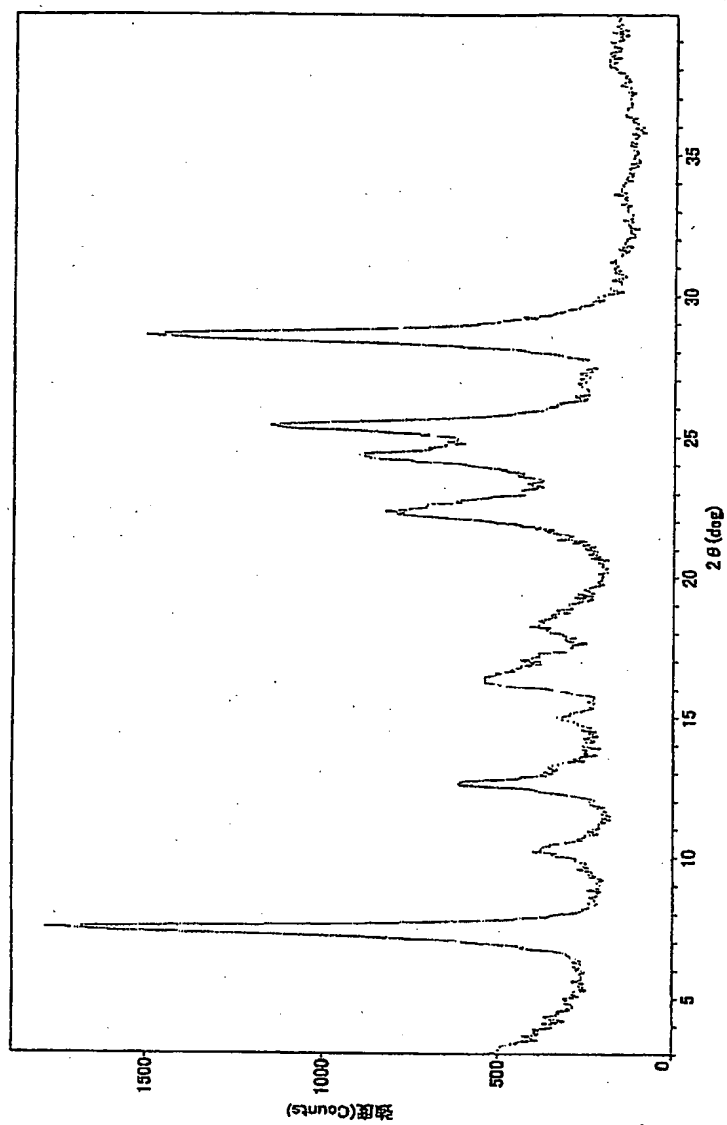
【図40】



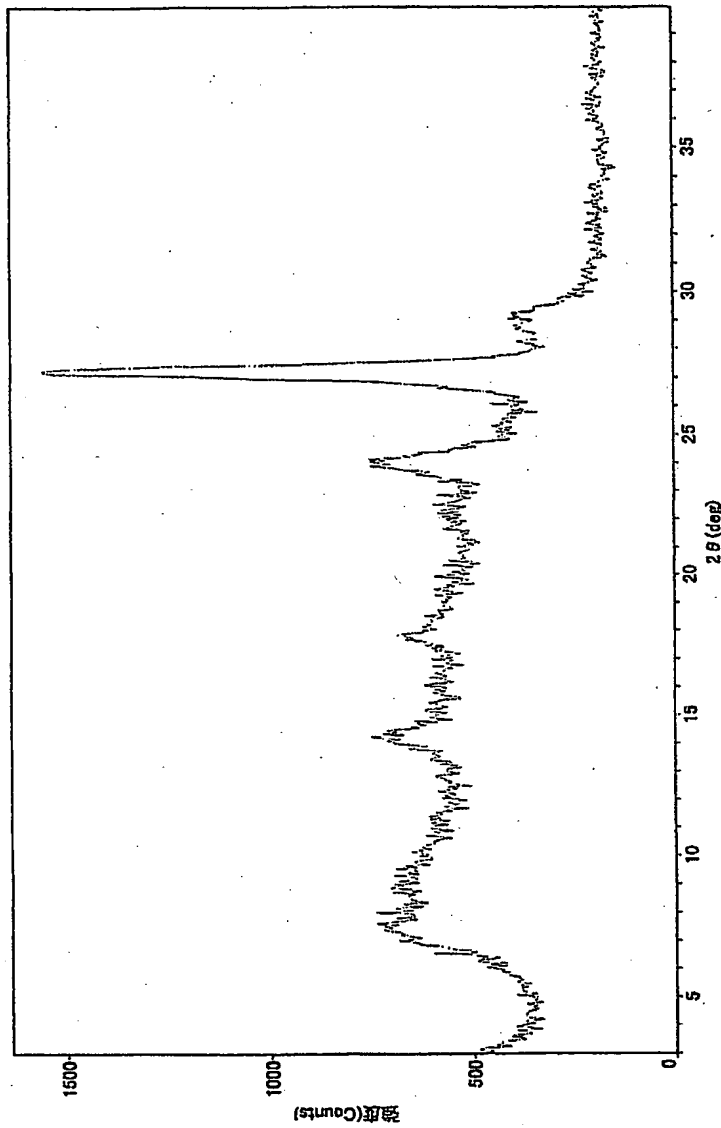
【図41】



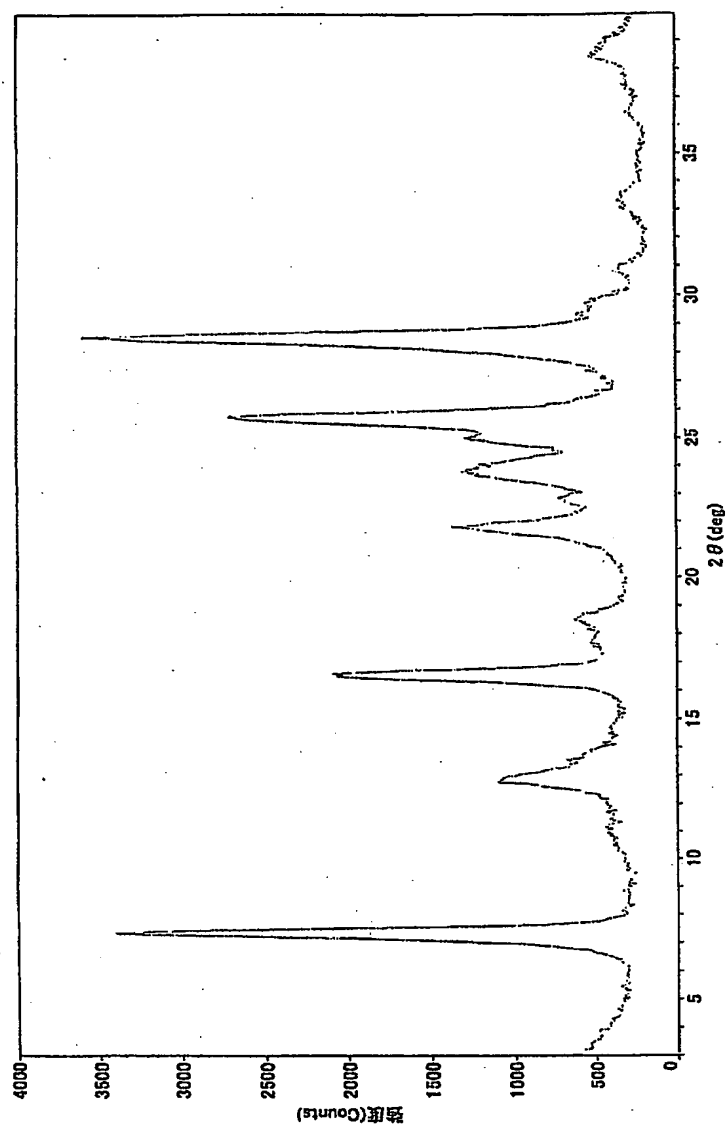
【図 42】



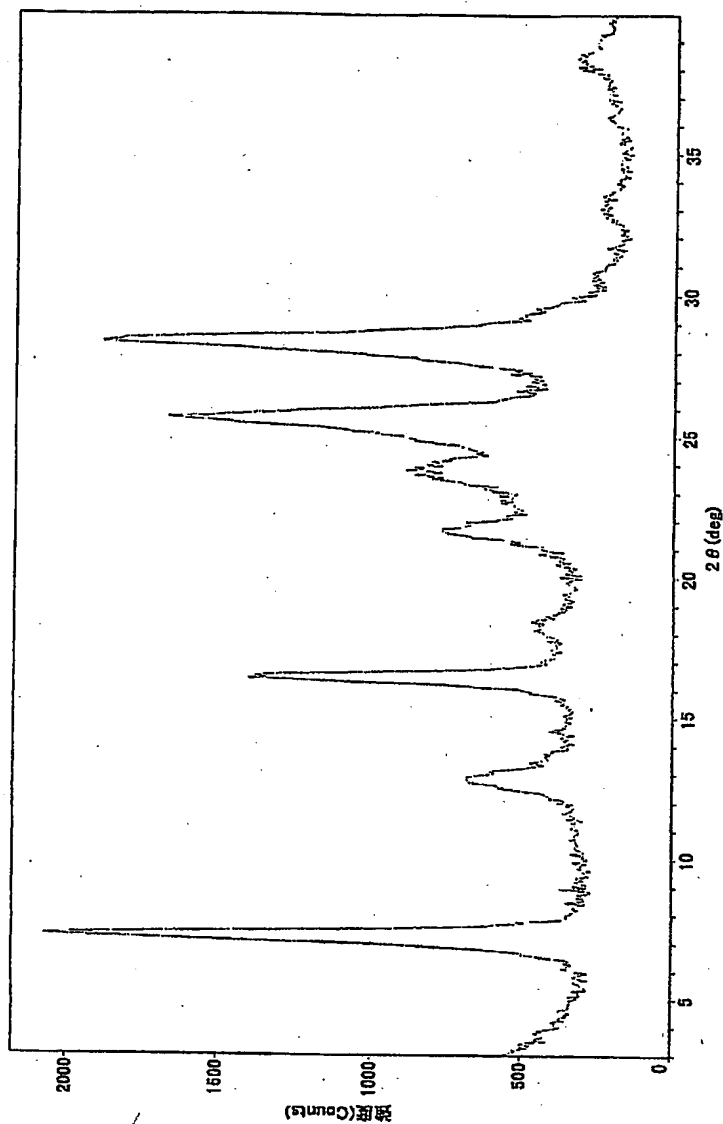
【図43】



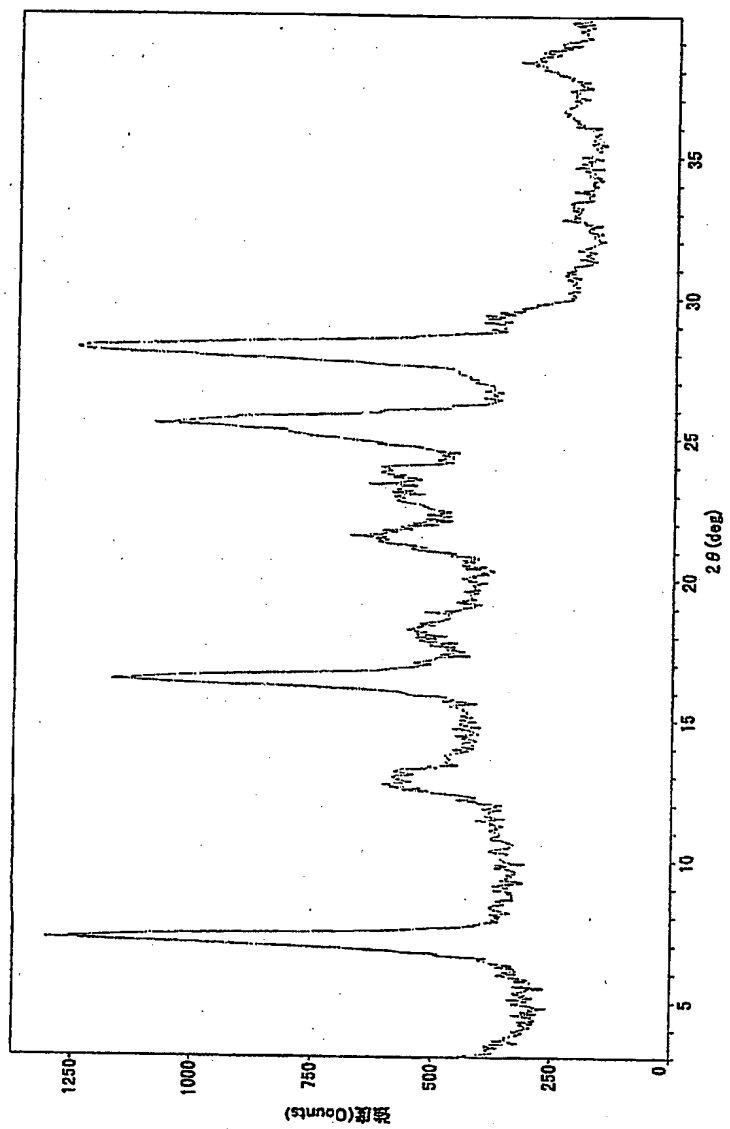
【図44】



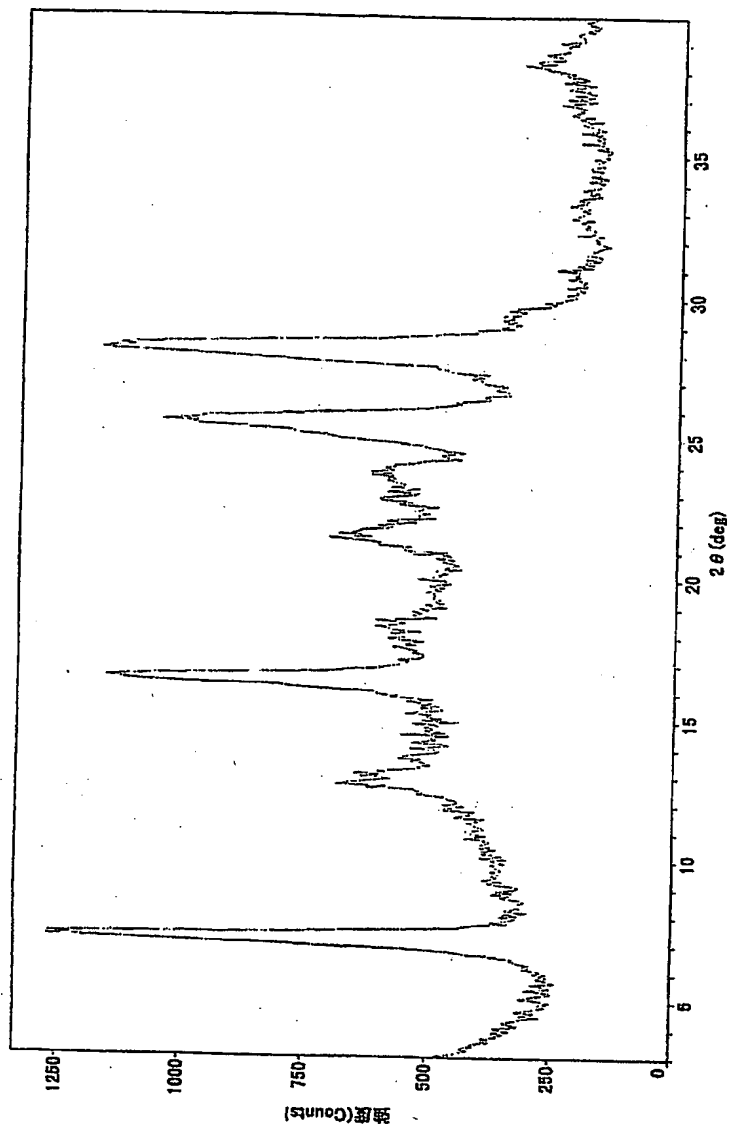
【図 45】



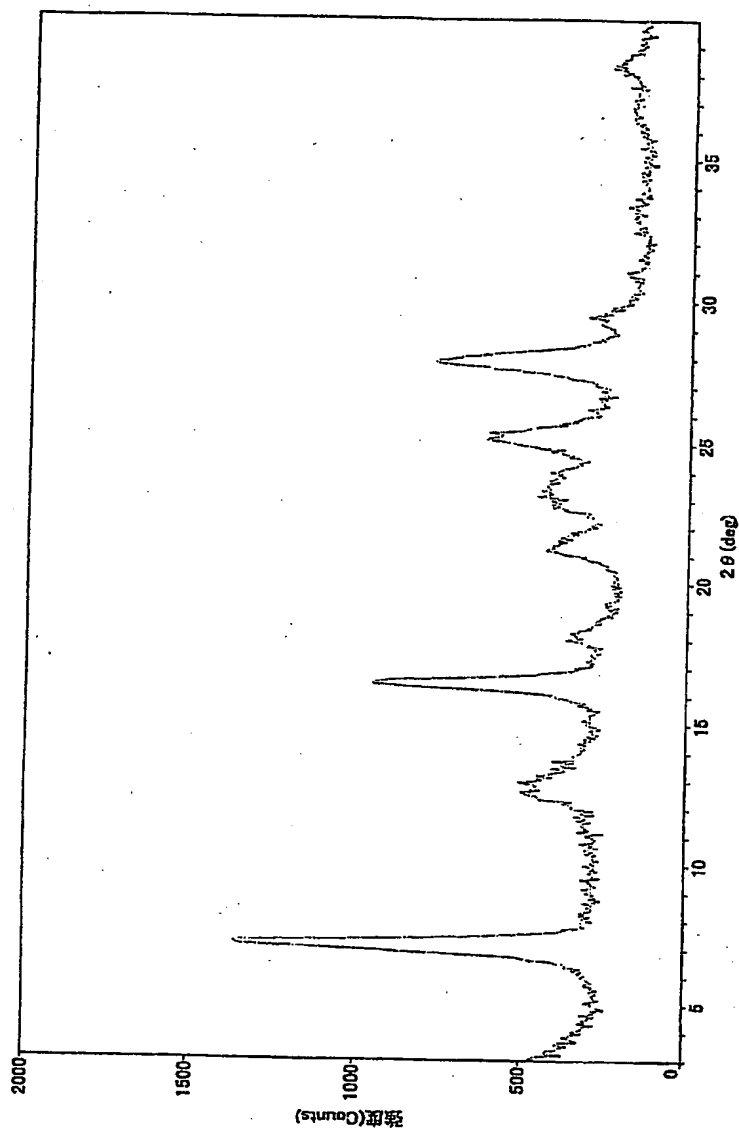
【図 46】



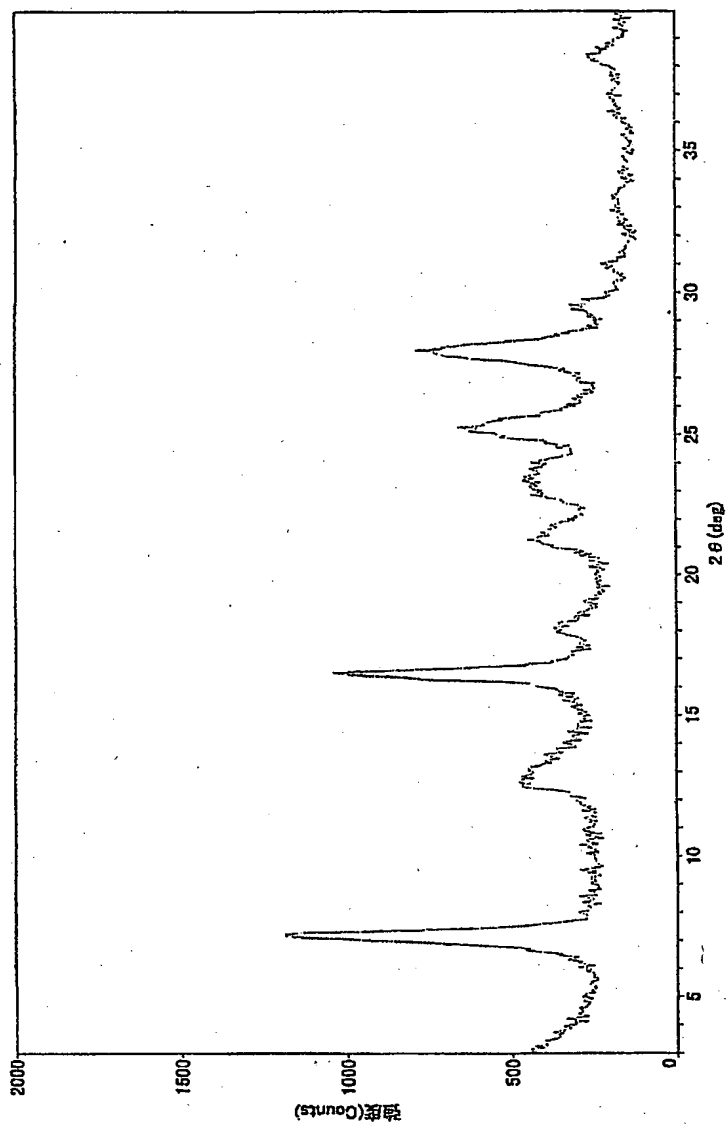
【図 47】



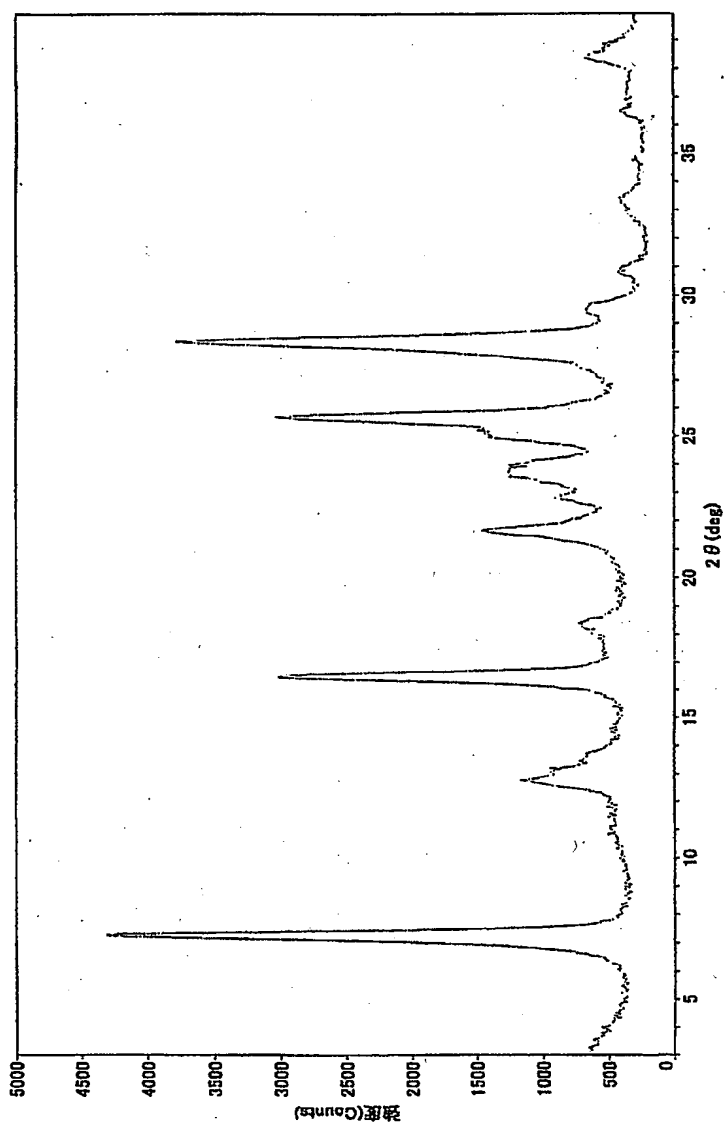
【図 48】



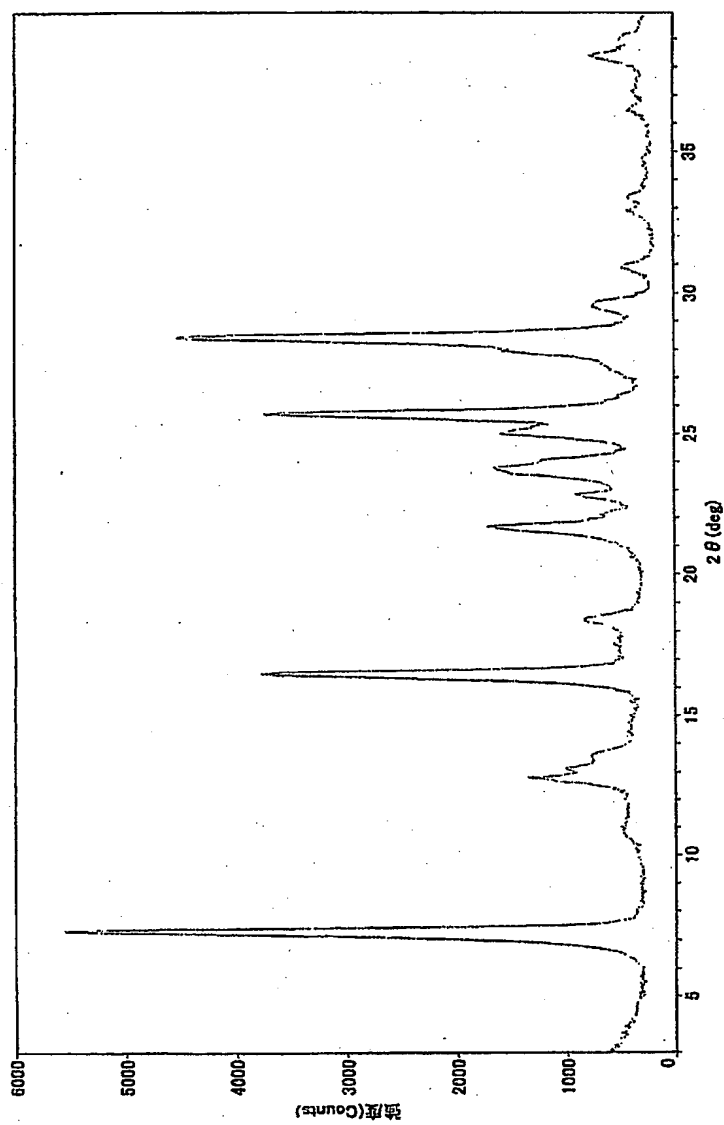
【図 49】



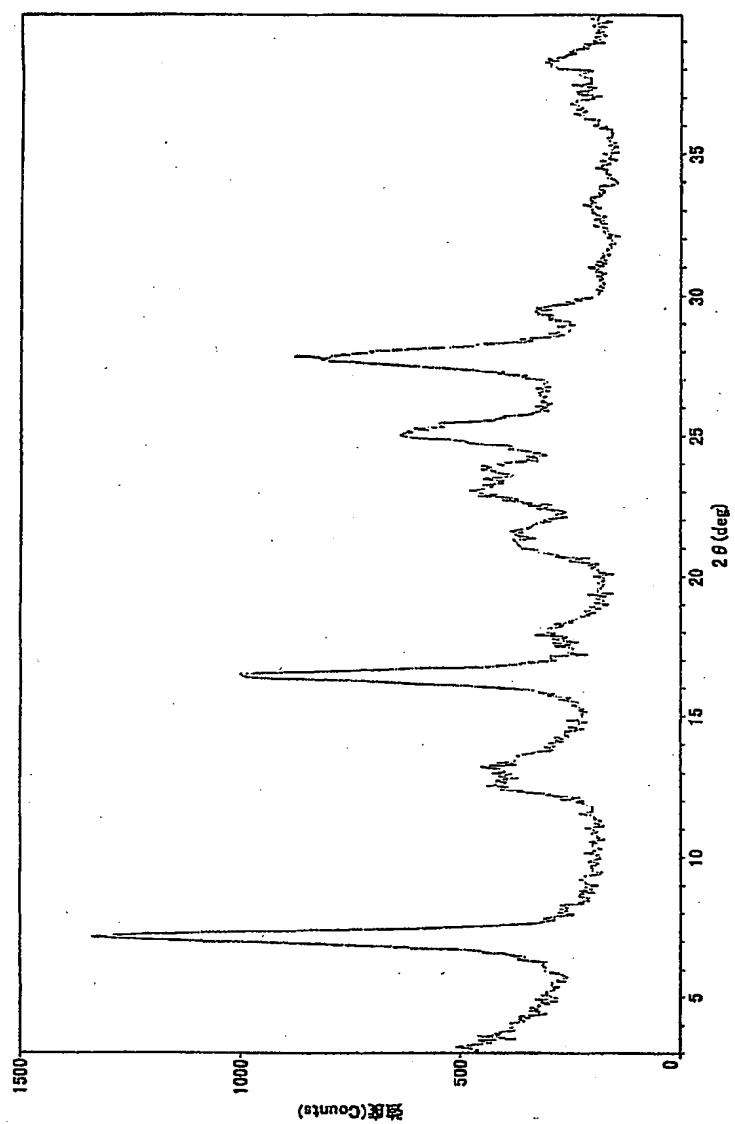
【図 50】



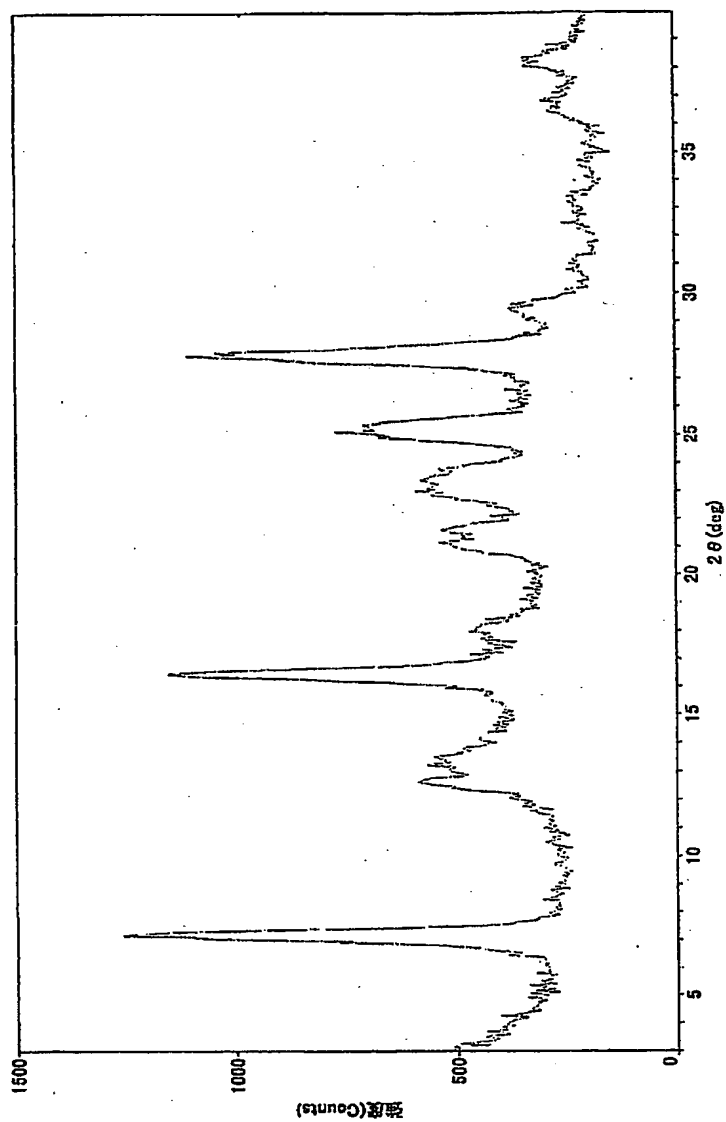
【図 51】



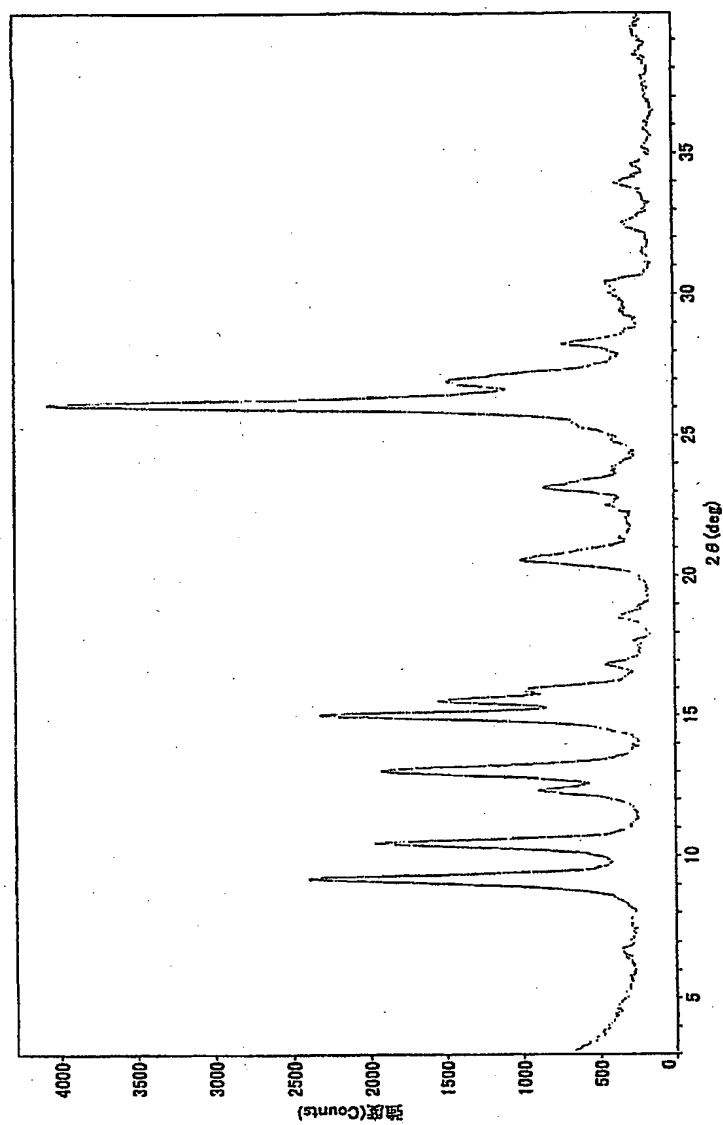
【図 52】



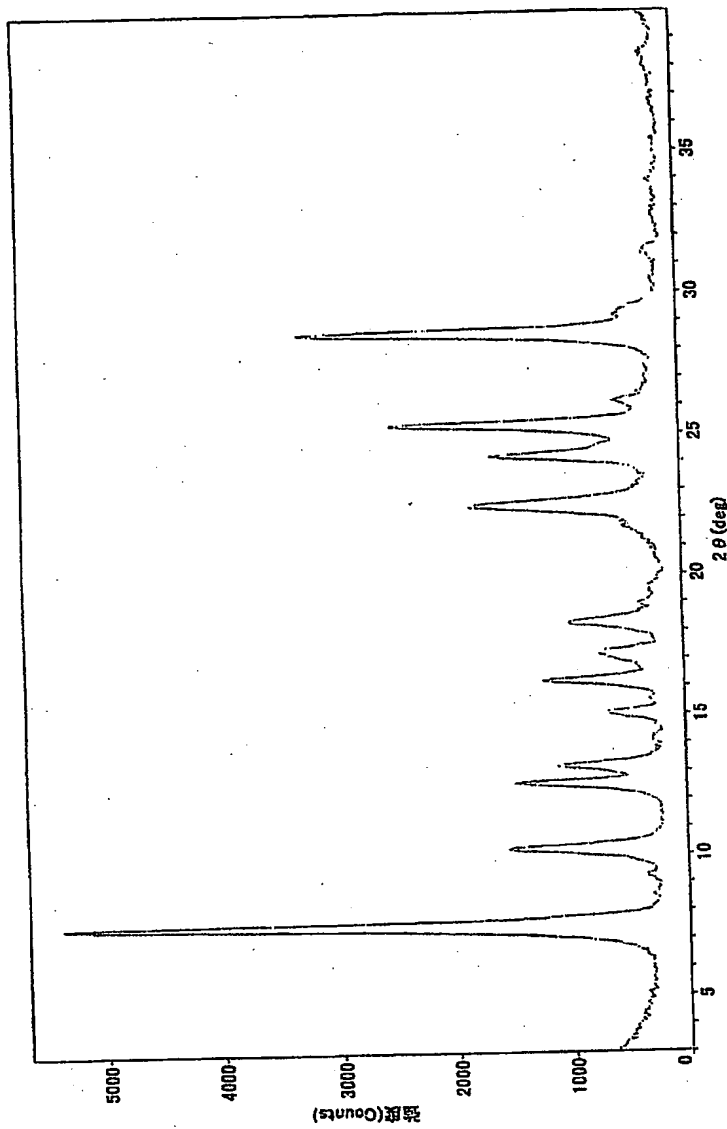
【図 53】



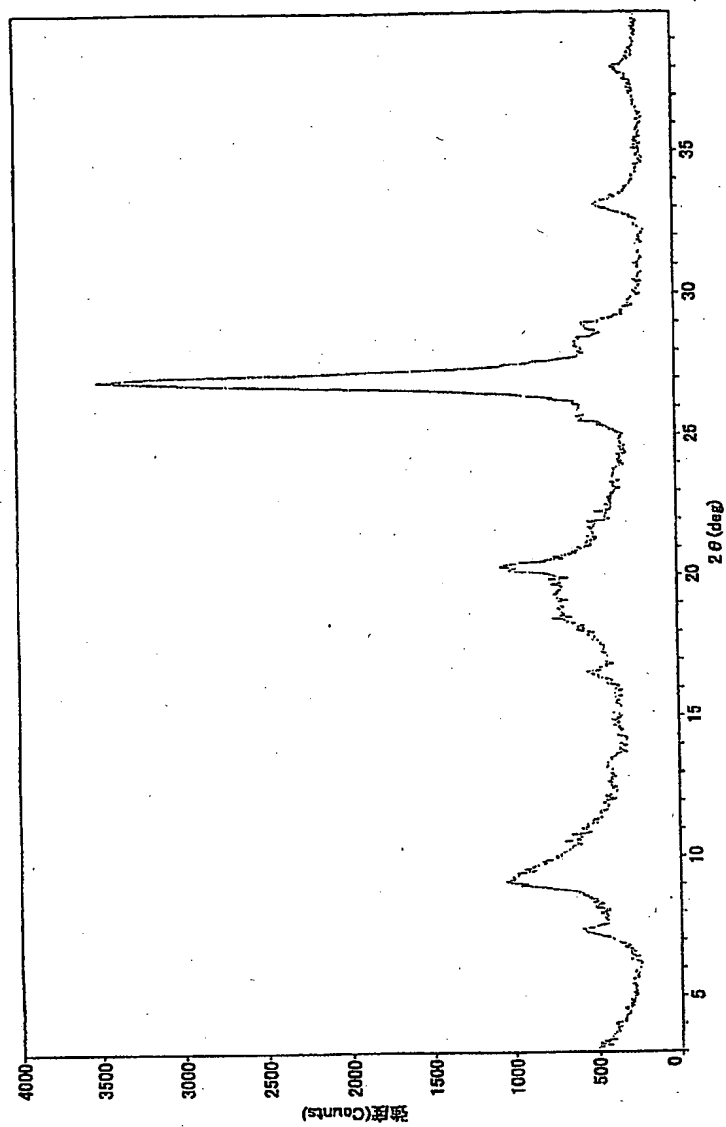
【図54】



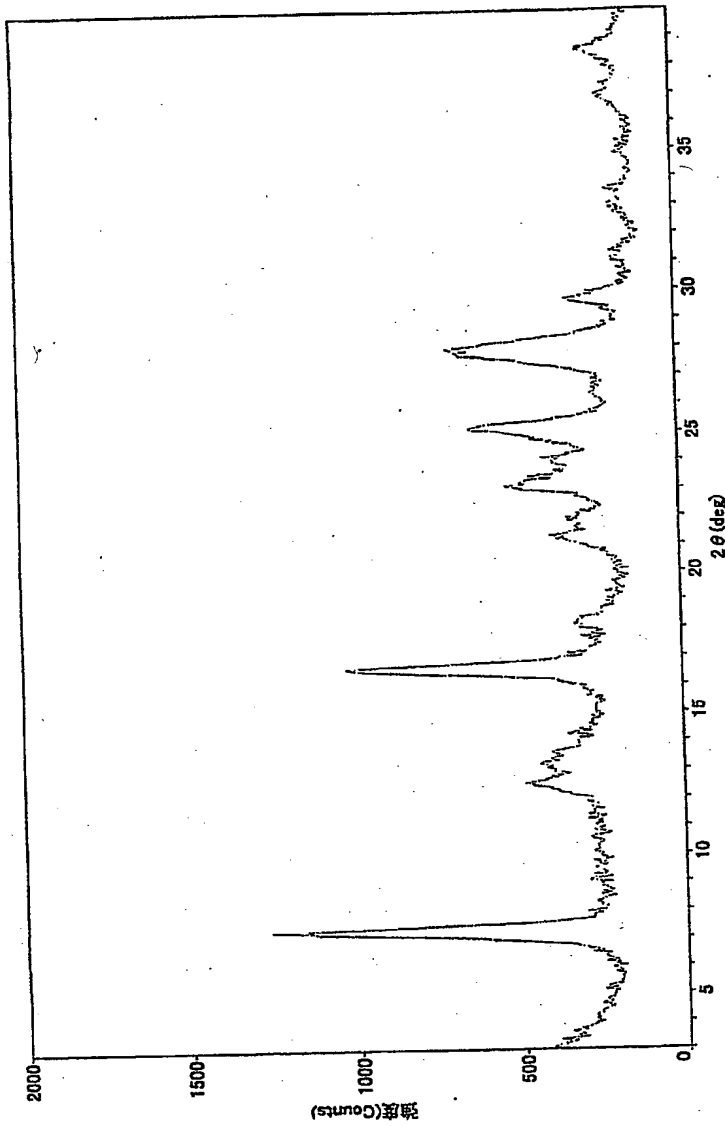
【図 55】



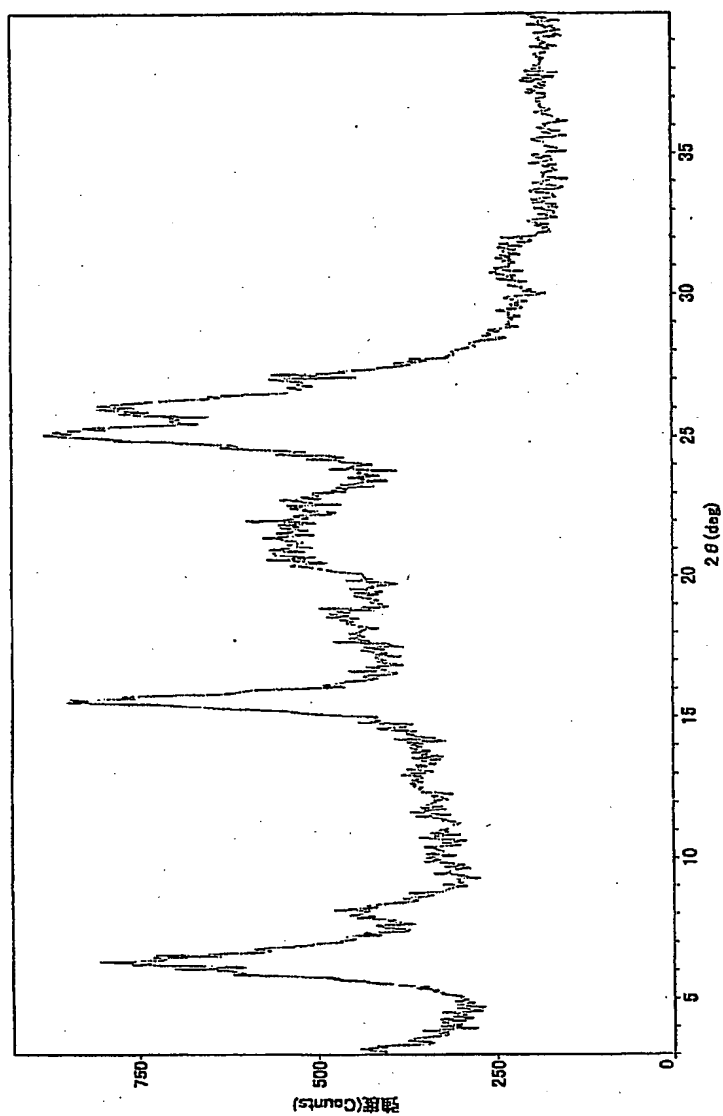
【図56】



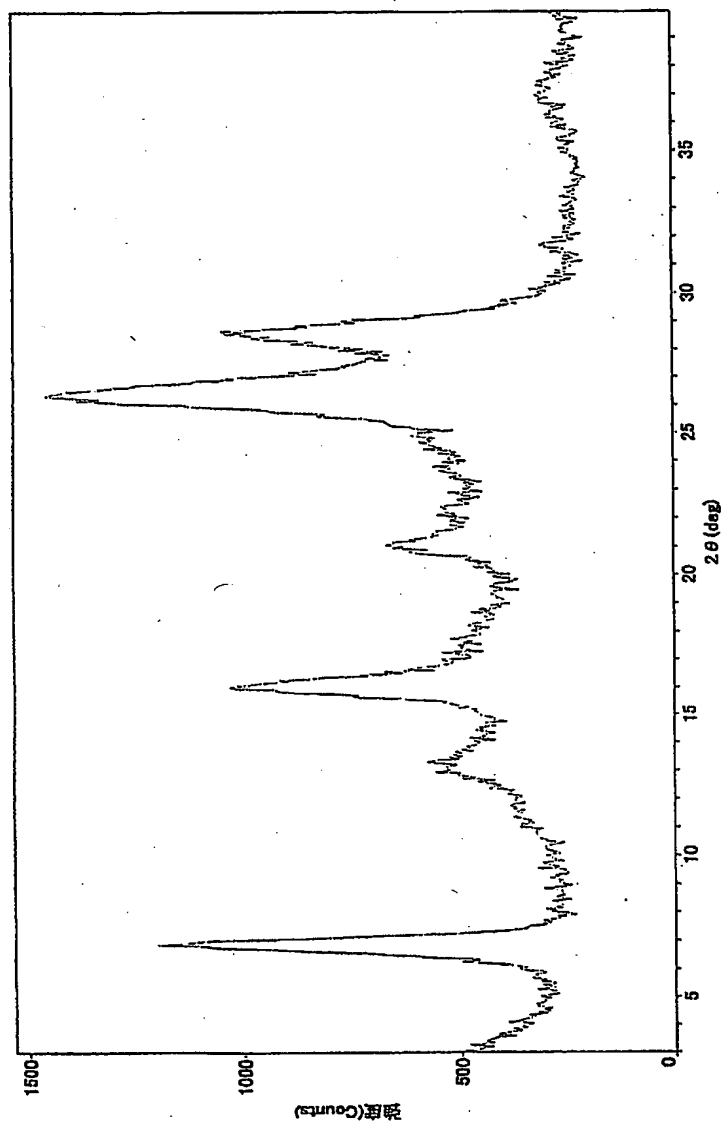
【図57】



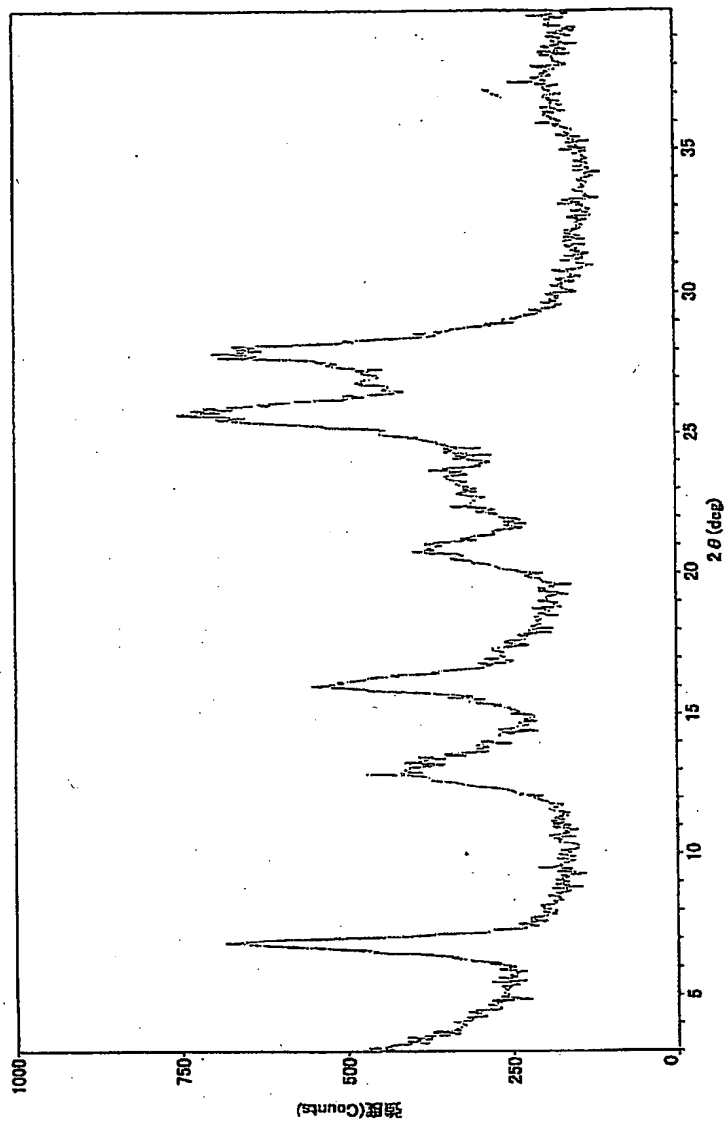
【図 58】



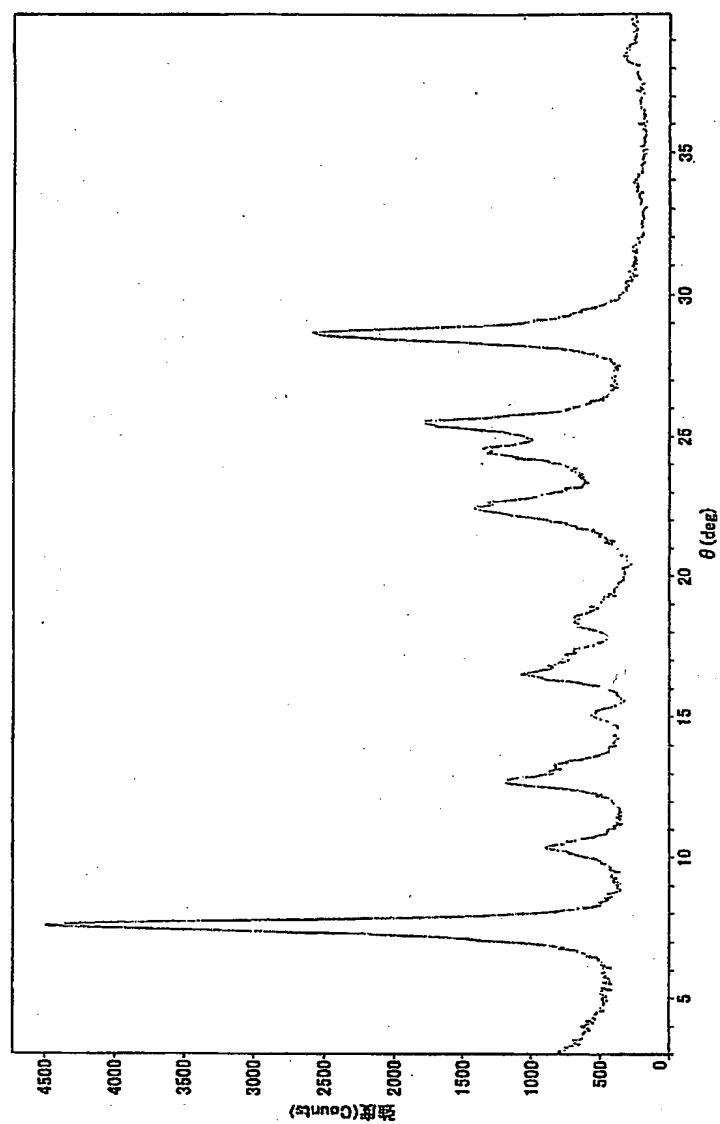
【図59】



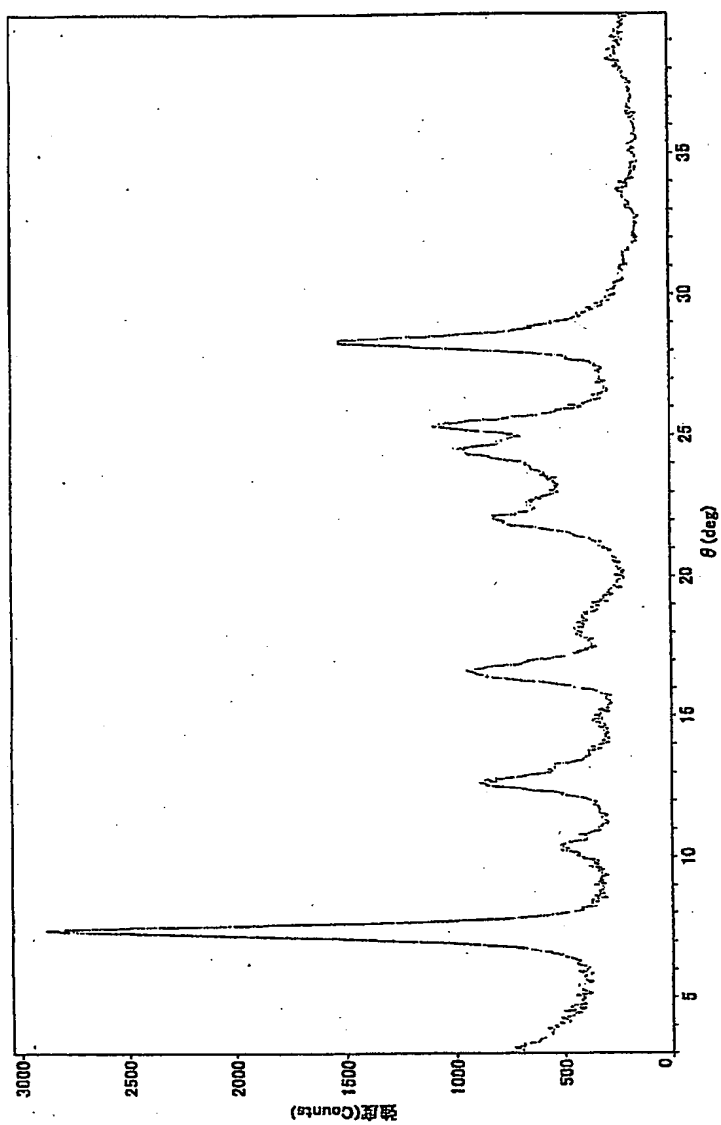
【図60】



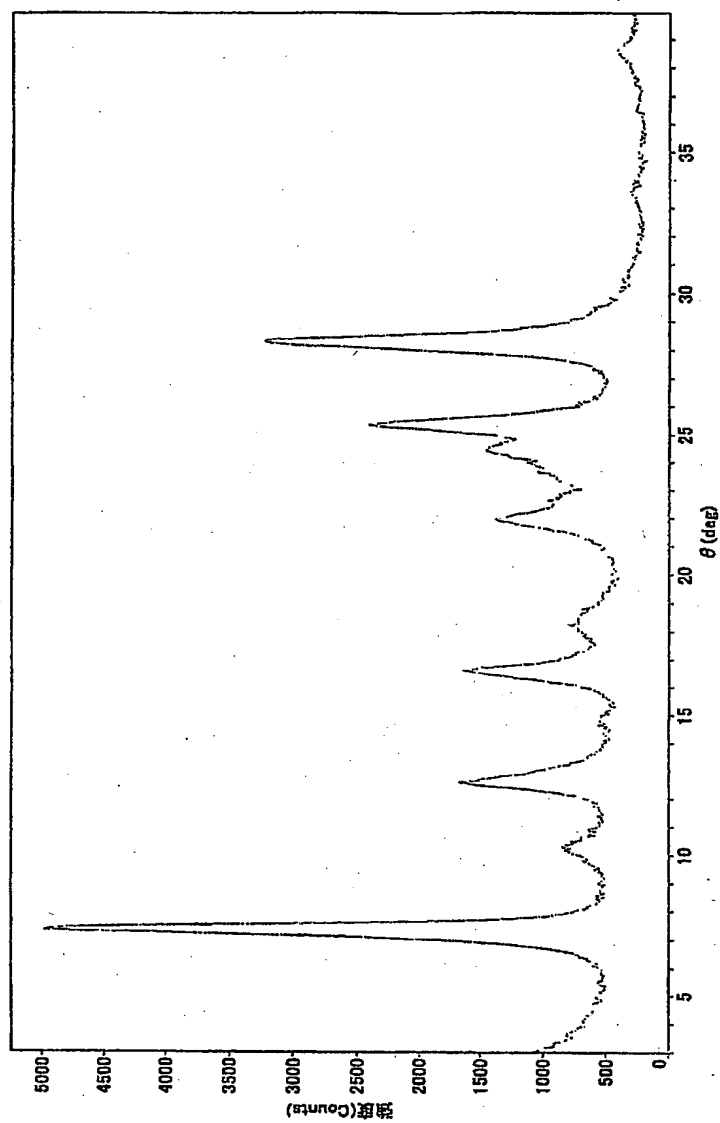
【図61】



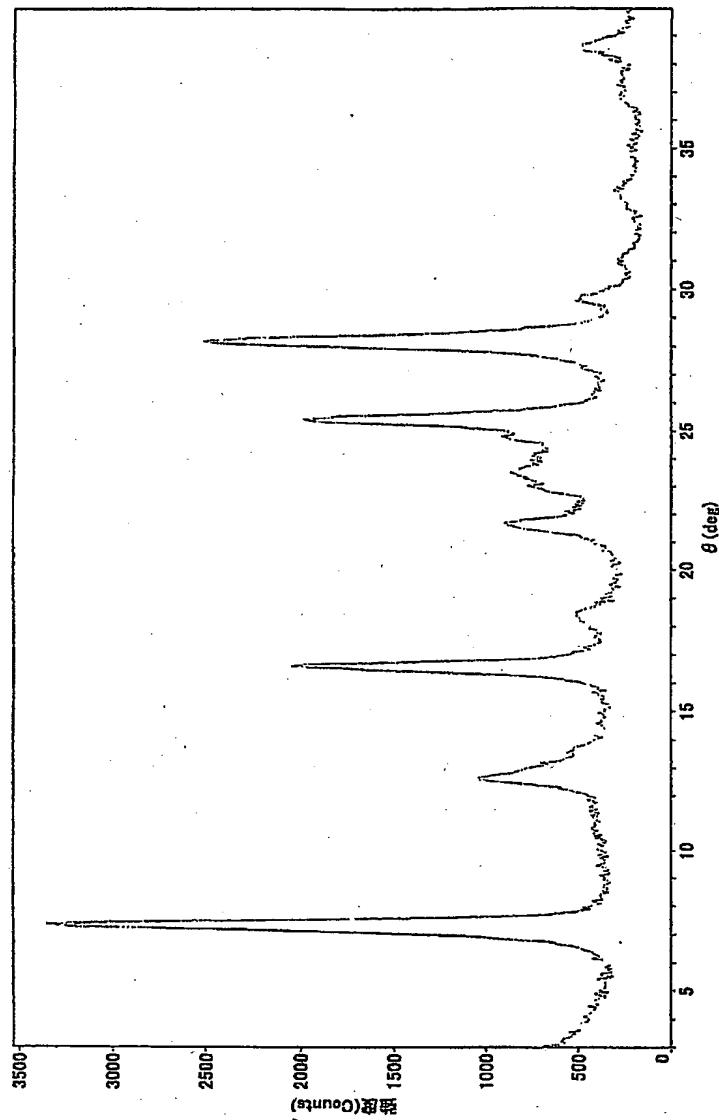
【図62】



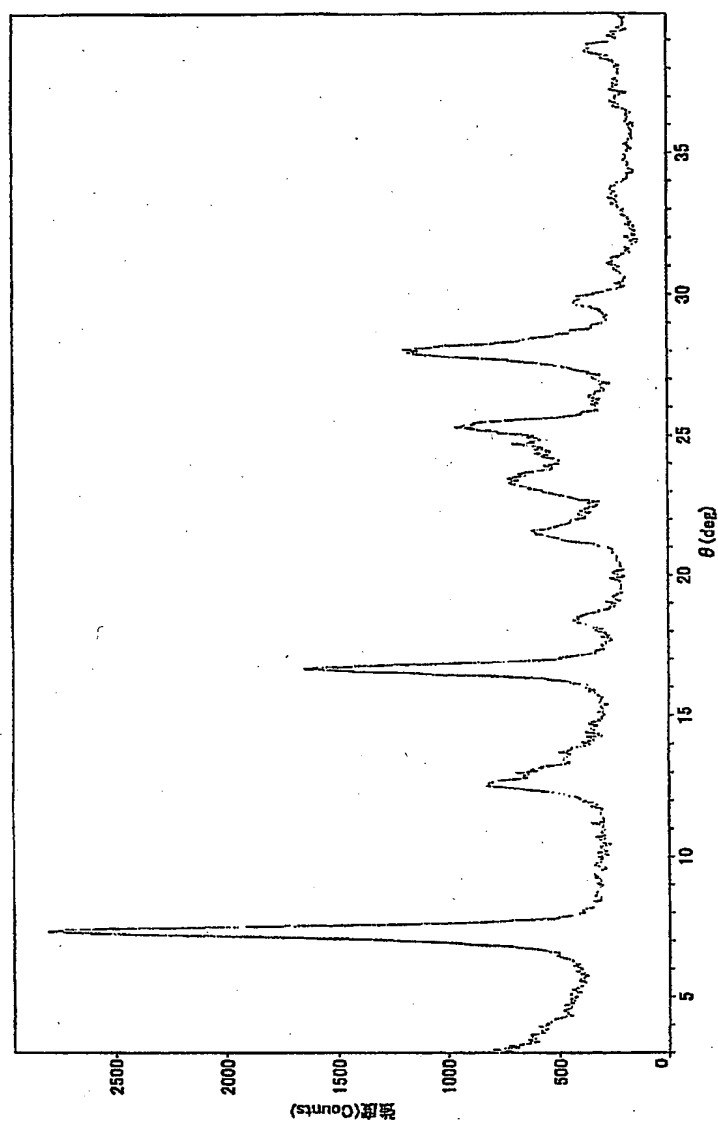
【図 63】



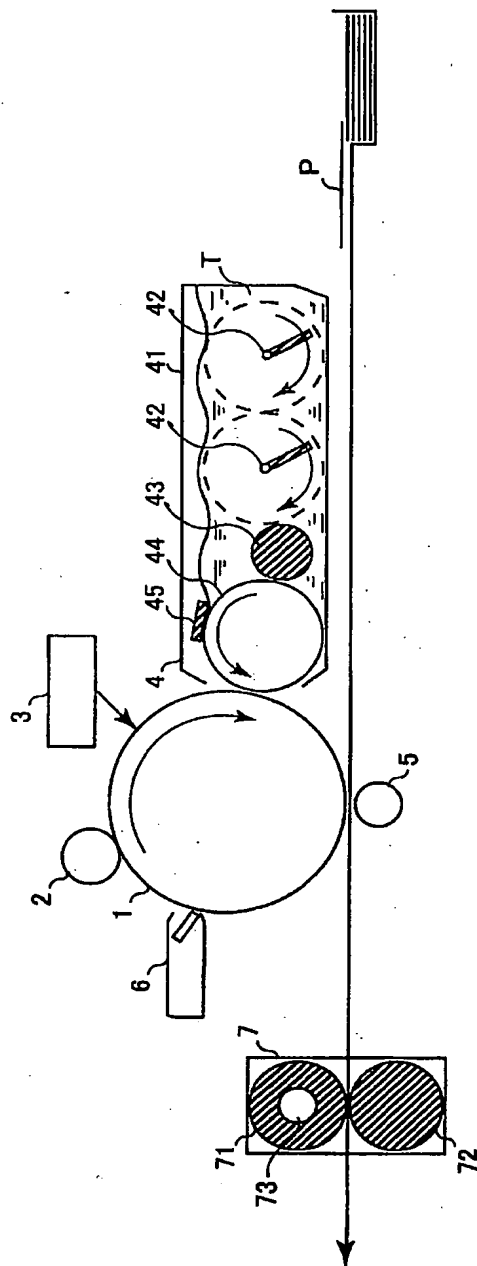
【図 64】



【図 65】



【図 66】

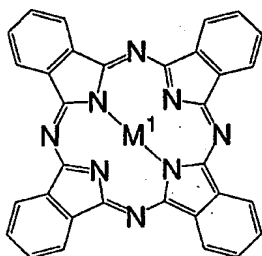


【書類名】 要約書

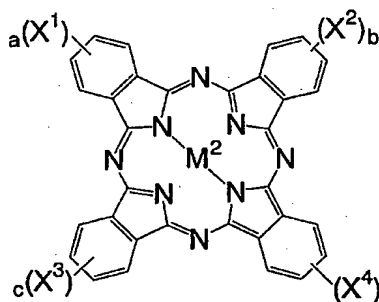
【要約】

【課題】 高感度で、環境依存性が低いフタロシアニン組成物を提案する。

【解決手段】 一般式(1)で示されるフタロシアニン化合物及び一般式(2)で示されるフタロシアニン化合物の双方を含有する。なお、 M^1 はフタロシアニンと結合しうる任意の原子または原子団を表し、 M^2 はフタロシアニンと結合しうる周期表の第2周期以降の原子または第2周期以降の原子を有する原子団を表す。ただし、 M^1 と M^2 とは異なる種類である。また、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。さらに、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ0以上4以下の整数を表し、且つ、 $a + b + c + d \geq 1$ を満たす。



... 一般式(1)



... 一般式(2)

【選択図】

なし

特願2004-066071

出願人履歴情報

識別番号

[000005968]

1. 変更年月日

2003年10月10日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区芝五丁目33番8号

氏名

三菱化学株式会社